

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química Orgánica I



**DISEÑO, SÍNTESIS Y ESTUDIO DE POLÍMEROS
CONJUGADOS FUNCIONALIZADOS.**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Raúl Blanco Bazaco

Bajo la dirección de los doctores

José Luis Segura Castedo
Carlos Seoane Prado
Rafael Gómez Aspe

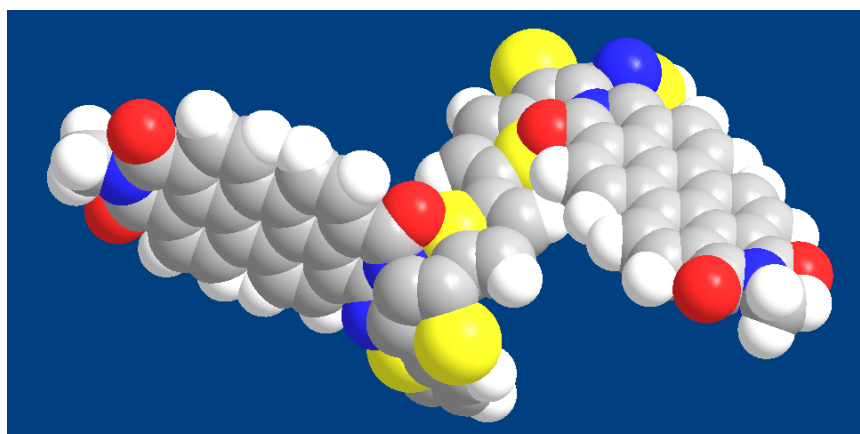
Madrid, 2010

- ISBN: 978-84-693-0681-9

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA I



DISEÑO, SÍNTESIS Y ESTUDIO DE POLÍMEROS CONJUGADOS FUNCIONALIZADOS



MEMORIA
Que para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
Presenta

RAÚL BLANCO BAZACO
Madrid, 2009



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA I

DISEÑO, SÍNTESIS Y ESTUDIO DE POLÍMEROS CONJUGADOS FUNCIONALIZADOS

MEMORIA
Que para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
Presenta

RAÚL BLANCO BAZACO
Madrid, 2009

La presente Tesis Doctoral ha sido dirigida por los Profesores José Luis Segura Castedo, Carlos Seoane Prado y Rafael Gómez Aspe, a quienes quiero agradecer sus orientaciones y constante apoyo durante la realización de este trabajo. Igualmente, quisiera agradecerles la confianza depositada en mí y el excelente trato personal, que me han hecho crecer humana y científicamente durante todos estos años.

Quiero asimismo dar las gracias al Profesor Peter Bäuerle de la Universidad de Ulm, por abrirnos las puertas de su laboratorio, por su excelente trato durante mis estancias en Ulm y por su participación en la discusión de los resultados obtenidos en el primer Capítulo de esta Tesis. Además, durante mis estancias allí, pude ampliar mis conocimientos gracias a las enseñanzas de la doctora Elena Mena-Osteritz y de los doctores Günther Götz y Egon Reinold. Tampoco me olvido del resto de los miembros de su grupo por la gran acogida recibida en cada una de mis visitas.

Al Profesor Timothy M. Swager del MIT quiero agradecerle la oportunidad que me dio de trabajar en sus laboratorios. Los resultados allí obtenidos no se recogen en la presente memoria, pero creo que la formación recibida fue de incalculable valor. Además guardo muy buenos recuerdos de mis compañeros de laboratorio; ¡Juntos ganamos el campeonato de Volleyball del departamento de Química!

Al Dr. Koushik Venkatesan de la Universidad de Zürich, le agradezco su maravillosa acogida durante mi estancia en su grupo de investigación. Los resultados allí cosechados no se recogen en esta Tesis, pero nuevamente la formación recibida y la experiencia vivida fueron extraordinarias.

Al Profesor René Janssen y al Ldo. Dirk Veldman de la Universidad de Tecnológica de Eindhoven les estoy profundamente agradecido por su participación en las medidas fotofísicas recogidas en el segundo Capítulo de esta Tesis.

A Rafa Juárez, quiero agradecerle todos los buenos momentos compartidos dentro y fuera del laboratorio y lo que es más importante, su amistad.

Igualmente quiero agradecer a la Profesora Margarita Quinteiro la amabilidad e interés mostrados en todo momento.

De igual manera mi reconocimiento a Francesco por sus enseñanzas para saber desenvolverse dentro del laboratorio. Posteriormente, me tocó a mí también transmitir mis conocimientos. Así, a todos los alumnos de quinto curso que supervisé: Marta, Ana, Miguel Ángel, Mónica, Roberto, Helena y Alex les agradezco su trabajo y los buenos momentos compartidos dentro del laboratorio. A los dos últimos, qué están continuando con el trabajo desarrollado en esta Tesis, les deseo una brillante Tesis Doctoral.

A la Profesora Mar Ramos de la Universidad Rey Juan Carlos y a Luis y Eduardo quiero agradecerles la formidable relación establecida entre las dos Universidades.

A todos los miembros del CAI de RMN de la Facultad de Ciencias Químicas les estoy profundamente agradecido por resolverme todas las dudas que me surgieron y por la eficacia con la que trabajan.

A Lina y a Olga del CAI de Espectrometría de Masas de la Facultad de Ciencias Geológicas les agradezco su eficiente trabajo y su amabilidad y simpatía.

Además, agradecer a la Comunidad de Madrid el soporte financiero a través de una beca de formación de personal investigador.

Finalmente, me gustaría dedicar este trabajo a mis padres y a mi hermana, por el estímulo constante y apoyo diario, esencial para seguir adelante.

INTRODUCCIÓN.....	1
--------------------------	----------

CAPÍTULO 1. Derivados de politiofeno electrogenerados.

1.1- Antecedentes.....	13
1.1.1- Introducción.....	15
1.1.2- Derivados de poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT).....	19
1.1.2.1- EDOT como un versátil sintón para el diseño de polímeros conjugados funcionalizados.....	20
1.1.2.2- PEDOT como polímero conjugado con aplicaciones como sensor.....	28
1.1.2.3- Sistemas π -conjugados basados en EDOT con aplicación en dispositivos optoelectrónicos.....	31
1.1.2.4- Modificaciones en la estructura del EDOT.....	35
1.1.3- Polímeros de bajo gap.....	39
1.1.3.1- El gap electrónico en polímeros conjugados.....	39
1.1.3.2- Minimización de la alternancia de longitudes de enlace para la reducción del gap electrónico. Derivados de poli(isotiofnateno) (PITN) y sistemas análogos.....	41
1.1.3.3- Empleo de sistemas dador-aceptor para la reducción del gap electrónico.....	47
1.2- Plan de trabajo.....	53

1.3- Discusión de resultados.....	61
1.3.1- Síntesis y estudio electroquímico de derivados de PEDOT.....	63
1.3.1.1- Derivados de PEDOT dador-aceptor.....	63
1.3.1.2- Derivados funcionalizados de 3,4-etilenditiatiofeno (EDTT) para la obtención de derivados de poli(3,4-etilenditiatiofeno) (PEDTT).....	93
1.3.1.3- PEDOT como sensor para el reconocimiento de bases nucleicas	102
1.3.2- Síntesis y estudio electroquímico de polímeros de bajo gap.....	112
1.3.2.1- Síntesis de monómeros.....	112
1.3.2.2- Estudio electroquímico de monómeros.....	118
1.3.2.3- Polimerización electroquímica y estudio de los correspondientes polímeros.....	120
1.3.2.4- Estudio de las propiedades ópticas.....	126
1.4- Parte experimental.....	131
1.4.1- Síntesis de derivados de PEDOT dador-aceptor.....	134
1.4.2- Síntesis de derivados funcionalizados de EDTT y PEDTT.....	150
1.4.3- Síntesis del derivado PEDOT-uracilo.....	155
1.4.4- Síntesis de polímeros de bajo gap.....	157

CAPÍTULO 2. *Diseño y síntesis de polímeros conjugados dador-aceptor para el estudio de procesos fotoinducidos.*

2.1- Antecedentes.....	171
2.1.1- Métodos de síntesis de polímeros conjugados mediante acoplamientos organometálicos.....	174
2.1.1.1- Reacción de acoplamiento con derivados de boro (Acoplamiento de Suzuki-Miyaura).....	174
2.1.1.2- Arilación de alquenos (Reacción de Heck).....	181
2.1.1.3- Arilación de alquinos (Reacción de Cassar-Heck-Sonogashira)...	184
2.1.2- Transferencia electrónica fotoinducida en polímeros conjugados funcionalizados con unidades electroceptoras de antraquinona o perileno.....	189
2.1.2.1- Transferencia electrónica fotoinducida.....	189
2.1.2.2- Transferencia electrónica fotoinducida desde especies electrodadoras a unidades electroceptoras de antraquinona.....	192
2.1.2.3- Transferencia electrónica o de energía desde especies electrodadoras a unidades electroceptoras de perileno.....	195
2.2- Plan de trabajo.....	199
2.3- Discusión de resultados.....	203
2.3.1- Síntesis de polímeros conjugados electrodadores con sustituyentes electroceptores.....	205
2.3.1.1- Síntesis de comonómeros.....	205
2.3.1.2- Síntesis de polímeros dador-aceptor mediante acoplamientos organometálicos...	212

2.3.2- Estudio de las propiedades de los polímeros conjugados dador-aceptor con unidades de 9,10-antraquinona como sustituyentes laterales	218
2.3.2.1- Estudio electroquímico.....	218
2.3.2.2- Estudio de los espectros de absorción.....	220
2.3.2.3- Estudio de los espectros de emisión.....	222
2.3.2.4- Absorción fotoinducida y fotoluminiscencia de los polímeros PPX y PPX-ANT en estado sólido.....	227
2.3.3- Estudio de las propiedades del polímero PPF-PDI.....	231
2.3.3.1- Estudio electroquímico.....	231
2.3.3.2- Estudio de los espectros de absorción.....	232
2.3.3.3- Estudio de los espectros de emisión.....	235
2.3.3.4- Estudio de los espectros de excitación.....	238
2.3.3.5- Transferencia electrónica: ecuación de Weller	240
2.3.3.6- Medidas a diferentes temperaturas y concentraciones.....	241
2.3.3.7- Medidas en estado sólido.....	245
2.3.4- Dispositivos Fotovoltaicos.....	247
2.4- Parte experimental.....	251
2.4.1- Síntesis de comonómeros.....	254
2.4.1.1- Síntesis de comonómeros conteniendo unidades electroceptoras.....	254
2.4.1.2- Síntesis de comonómeros.....	264

2.4.2- Síntesis de polímeros dador-aceptor.....	269
2.4.2.1-. Síntesis de polímeros dador-aceptor funcionalizados con unidades de 9,10-antraquinona.....	269
2.4.2.2- Síntesis del polímero dador-aceptor funcionalizado con unidades perilenodiimida.....	273
2.4.2.3-. Síntesis de polímeros de referencia.....	274

CONCLUSIONES.....	279
--------------------------	------------

Abreviaturas y acrónimos.

Para las referencias se ha seguido la siguiente notación: *Título de la revista.*, **Año**, *volumen*, página. Además, se han utilizado las abreviaturas y acrónimos más comunes en química orgánica:

A	Aceptor
ANT	9,10-Antraquinona
AM1	Austin Model 1
D	Dador
<i>o</i> -DCB	1,2-Diclorobenceno
DCM	Diclorometano
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetil sulfóxido
EDOT	3,4-Etilendioxitiofeno
EDTT	3,4-Etilenditiatiofeno
EM	Espectrometría de masas
ESC	Electrodo saturado de calomelanos
Fc	Ferroceno
FTIR	Espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
IE	Impacto electrónico
ITO	Oxido de indio y estaño
LED	Diodo emisor de luz
LUMO	Orbital molecular vacío de menor energía
M_n	Peso molecular promedio en número

M_w	Peso molecular promedio en peso
NOE	Efecto Nuclear Overhauser
Pc	Ftalocianina
PDI	Perilenodiimida
PEDOT	Poli(3,4-etilendioxitiofeno)
PEDTT	Poli(3,4-etilenditiatiofeno)
PIA	Espectroscopía de absorción fotoinducida
PITN	Poli(isotionafteno)
PPE	Poli(<i>p</i> -fenilenetileno)
PPP	Poli(<i>p</i> -fenileno)
PPV	Poli(<i>p</i> -fenilenvinileno)
PT	Politiofeno
RMN	Resonancia magnética nuclear
SEC	Cromatografía de exclusión por tamaño
TBAHFP	Hexafluorofosfato de tetrabutilamonio
TCAQ	11,11,12,12-Tetraciano-9,10-antraquinodimetano
TCNQ	7,7,8,8-Tetraciano- <i>p</i> -quinodimetano
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano
TTF	Tetratiafulvaleno
UV	Ultravioleta
Vis	Visible

En esta Memoria también se emplean algunos anglicismos tales como gap, electroaceptor y electrodador y otros que usamos habitualmente en la Química Orgánica y de Materiales.

Introducción



En el año 1977 se dio a conocer un importante descubrimiento en el campo de los materiales orgánicos: la capacidad de los polímeros conjugados para conducir la electricidad.^{i,ii} Por este hallazgo los investigadores A. J. Heeger, A. G. MacDiarmid y H. Shirakawa fueron galardonados con el Premio Nobel de Química en el año 2000. Los polímeros orgánicos, que siempre habían sido considerados como aislantes de la electricidad, surgieron como unos materiales con propiedades muy interesantes debido a que combinaban las características de los plásticos convencionales (bajo coste de producción, flexibilidad, procesabilidad...) con la capacidad de los semiconductores para conducir la electricidad. Desde entonces han surgido numerosos ejemplos de polímeros conjugados semiconductores entre los que se pueden destacar, por haber sido objeto de un elevado número de estudios, los basados en la estructura de politiofeno (PT), polipirrol (PPy), poli(*p*-fenileno) (PPP), poli(*p*-fenilenvinileno) (PPV) y poli(*p*-fenilenetileno) (PPE) (Figura I).ⁱⁱⁱ

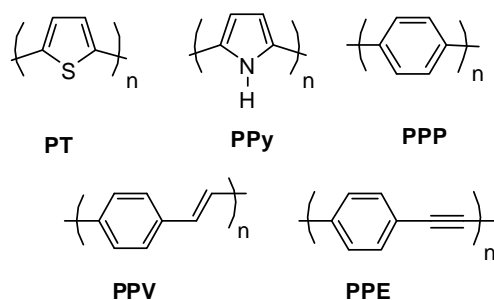


Figura I. Estructura de algunos de los polímeros conjugados semiconductores más representativos.

Por otro lado, la química orgánica ofrece una enorme versatilidad en cuanto a la posibilidad de diseñar y sintetizar nuevos materiales con propiedades específicas y optimizadas para cada aplicación. Con la ayuda de esta herramienta, las

i. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A. J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S.C. Gau, A.G. MacDiarmid, *Phys. Rev. Lett.*, **1977**, 39, 1098.

ii. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1977**, 16, 578.

iii. Handbook of Conducting Polymers, T. A. Skotheim, J. R. Reynolds, Ed. Taylor & Francis group, Boca Ratón, FL, **2007**.

estructuras de los polímeros conjugados han sido modificadas mediante la incorporación de distintos grupos funcionales o unidades de interés con el fin de obtener materiales para una aplicación específica. Todo ello ha posibilitado que los polímeros conjugados encuentren aplicaciones en áreas tan diversas como sensores,^{iv} transistores^v o agentes contra la corrosión.^{vi} A continuación se revisan algunas de las aplicaciones de los polímeros conjugados que guardan mayor relación con los polímeros obtenidos y estudiados en esta Tesis.

Dispositivos fotovoltaicos.

Los polímeros conjugados presentan una serie de características que los convierten en materiales adecuados para su incorporación en dispositivos fotovoltaicos:

- Son estables después de su fotoexcitación con luz visible. En la Figura II se esquematiza la estructura electrónica de un polímero conjugado. Su estructura primaria está determinada por los enlaces σ , formados entre átomos de carbono y diversos heteroátomos, como hidrógeno, azufre o nitrógeno. Por otro lado, las bandas π -enlazante y π^* -antienlazante están formadas por la deslocalización de los pares de electrones desapareados de los orbitales p_z de cada átomo de carbono sp^2 . La absorción de un fotón proveniente de la luz visible promociona un electrón desde la banda π a la π^* , mientras que para la promoción de un electrón de la banda σ se requiere mucha mayor energía. Por tanto, la fotoexcitación de un polímero conjugado con luz visible deja la estructura electrónica σ primaria del polímero intacta, lo que contribuye a que estos materiales sean estables frente a la fotodegradación en una atmósfera inerte.

- Modulado de sus propiedades electrónicas. El modulado de las propiedades de los polímeros conjugados, mediante modificaciones en su estructura o mediante la incorporación de unidades de interés, permite obtener materiales que absorban en todo el espectro visible o en regiones bien definidas del mismo.

iv. D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **2000**, *100*, 3537.

v. J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, A. B. Colmes, *Nature*, **1995**, *376*, 498.

vi. M. Fahlman, X. Crispin, H. Guan, S. Li, J. A. O. Smallfield, Y. Wei, A. J. Epstein, *Polym. Prep.*, *41*, **2000**.

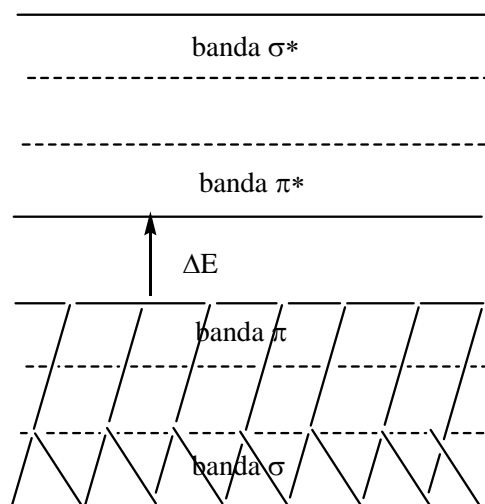


Figura II. Diagrama de bandas de un polímero conjugado.

- Coeficientes de absorción elevados ($\sim 10^5 \text{ cm}^{-1}$). Esta propiedad permite obtener materiales con elevadas densidades ópticas en los máximos de absorción con películas de menos de 100 nm de espesor.

- Alto rendimiento en la generación de cargas cuando se mezclan con materiales aceptores de electrones. La combinación de polímeros conjugados electrodonadores con materiales aceptores de electrones posibilita procesos de transferencia electrónica fotoinducida, con lo que se produce una separación de cargas promovida por la luz solar.

Una de las estrategias más desarrolladas para la combinación polímero conjugado electrodonador/ material aceptor de electrones es la del "cable doble", en la que las unidadesceptoras de electrones están unidas covalentemente a la cadena polimérica principal, con lo que se evita la segregación entre el componente polimérico y las unidades electroceptoras que tanto reduce la eficiencia de los dispositivos formados por mezclas polímero-aceptor. En este tipo de polímeros, las cargas generadas de manera fotoinducida migran por el material de dos formas distintas: los huecos a través de un proceso de difusión dentro de la cadena polimérica y los electrones por un proceso de saltos entre las unidades electroceptoras. El número de electroreceptores empleados con este fin es muy

extenso, desde unidades esféricas de [60]fullereno hasta derivados planos de perilenodiimida (PDI) o de 9,10-antraquinona (ANT) (Figura III). Estas dos últimas unidades aceptoras de electrones han sido escogidas para la obtención de gran parte de los materiales obtenidos en esta Tesis debido a sus excelentes propiedades. Así, la molécula de 9,10-antraquinona (ANT) es una de las estructuras aceptoras de electrones más interesantes y ha sido incorporada tanto en polímeros como en moléculas discretas para el desarrollo de materiales electroactivos.^{vii} Por su parte, la molécula de PDI ha sido objeto de gran atención tanto a nivel académico como industrial por sus interesantes propiedades. Entre éstas destacan su versatilidad química, elevada planaridad, alta absorción de luz en el visible y sus excelentes estabilidades química y fotoquímica.^{viii} Más recientemente, los derivados de PDI se han convertido en uno de los mejores semiconductores de tipo *n* conocidos hasta el momento,^{ix} lo que ha permitido su incorporación en dispositivos como células solares orgánicas^x o transistores con efecto campo.^{xi}

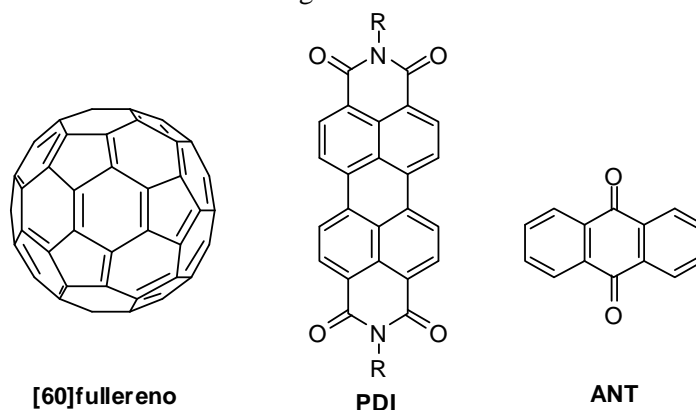


Figura III. Estructura de algunas de las unidades aceptoras de electrones más representativas en el campo de los dispositivos fotovoltaicos.

vii. T. Yamamoto, Y. Muramatsu, B. -L Lee, H. Kokubo, S. Sasaki, M. Hasegawa, T. Yagi, K. Kubota, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4384.

viii. (a) H. Zollinger, en *Color Chemistry*, 3^o ed., VCH: Weinheim, **2003**; (b) W. Herbst, K. Hunger, en *Industrial Organic Pigments: Production, Properties, Applications*, 2^o ed., Wiley-VCH: Weinheim, **1997**.

ix. D. C. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 99.

x. L. Schmidt-Mencke, A. Fechtenkötter, K. Müllen, E. Moons, R. H. Friend, J. D. Mackenzie, *Science*, **2001**, *293*, 1119.

xi. C. Rost, D. J. Gundlach, S. Karg, W. Riess, *J. Appl. Phys.*, **2004**, *95*, 5782.

Sensores.

Cuando se aborda el desarrollo de nuevas tecnologías de sensores, es conveniente tomar la naturaleza como referencia. De hecho, muchos organismos vivos han servido para el desarrollo de sensores químicos. Muchos insectos son capaces de detectar señales químicas con perfecta especificidad e increíble sensibilidad, mientras que el olfato de los mamíferos permite identificar un olor determinado a muy altas diluciones. A pesar del gran avance científico y tecnológico experimentado, en estos procesos intervienen una serie de complejos mecanismos bioquímicos que los sensores artificiales todavía no pueden reproducir.

Los polímeros conjugados encuentran una importante aplicación en la fabricación de sensores químicos, puesto que ofrecen numerosas posibilidades de interacción con distintos analitos, y pueden reflejar esta interacción en una respuesta observable. Además, presentan una importante ventaja sobre las moléculas individuales: un importante aumento de la sensibilidad.^{xii}

La fluorescencia es uno de los parámetros analíticos más usados y con más expectativas futuras en el campo de los sensores químicos. Además de una excelente sensibilidad, este método ofrece diversos esquemas de transducción basados en cambios en la intensidad, transferencia de energía, longitud de onda (excitación y emisión) y tiempos de vida media. El uso de polímeros conjugados en sensores fluorescentes proporciona una amplificación importante de la señal, lo que ha llevado a desarrollar sensores químicos con una sensibilidad sin precedentes.^{xiii} Otro tipo de métodos ópticos, como los basados en cambios en el índice de refracción, también pueden aplicarse a los polímeros conjugados, pero están mucho menos desarrollados.

Los métodos electroquímicos ofrecen otra posibilidad para el empleo de polímeros conjugados como sensores químicos. Así, los sensores conductimétricos muestran cambios en la conductividad eléctrica como respuesta a la interacción con un analito. Estas medidas pueden llevarse a cabo fácilmente, conectando dos

xii. T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, 31, 201.

xiii. J. -S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 11864.

electrodos con una película de polímero, y midiendo la conductividad de la película como una función de la concentración del analito.^{xiv}

Dispositivos electrocrómicos.

Aunque los primeros dispositivos electrocrómicos estaban constituidos por materiales inorgánicos como trióxido de wolframio (WO₃) o dióxido de iridio (IrO₂),^{xv} compuestos orgánicos como viológenos, metaloftalocianinas o polímeros conductores no tardaron en encontrar una aplicación en este área.^{xvi} Una de las ventajas más importantes que presentan los materiales orgánicos para este tipo de aplicaciones es la posibilidad de modificar su color mediante la aplicación de un pequeño cambio de potencial.^{xvii} Dentro de los materiales orgánicos electrocrómicos, los polímeros conjugados han sido los más estudiados debido a una serie de ventajas adicionales como su elevada eficiencia de coloración,^{xviii} rápida capacidad de cambio entre los distintos estados redox,^{xix} diferentes colores empleando un mismo material^{xx} o la posibilidad de obtener numerosos materiales mediante modificaciones químicas de la estructura del polímero.^{xxi}

Una de las principales aplicaciones que presentan los dispositivos electrocrómicos es su uso como ventanas inteligentes (Figura IV). Esta tecnología permite regular la cantidad de luz y calor que pasa a través del cristal de una ventana, con lo que se posibilita un ahorro importante de energía.

xiv. (a) E. W. Paul, A. J. Ricco, M. S. Wrighton, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 1441; (b) G. P. Kittleson, H. S. White, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1984**, 106, 7389.

xv. (a) W. C. Dautremont-Smith, *Displays*, **1982**, 3; (b) P. M. S. Monk, R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky, *Electrocromism: Fundamentals and Applications*, VCH, Weinheim, Germany, **1995**.

xvi. R. J. Mortimer, *Electrochim. Acta.*, **1999**, 44, 2971.

xvii. K. Bange, T. Bambke, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 10.

xviii. G. Sonmez, H. Meng, F. Wudl, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 574.

xix. S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2101.

xx. B. C. Thompson, P. Schottland, K. Zong, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **2000**, 12, 1563.

xxi. G. Sonmez, C. K. F. Shen, Y. Rubin, F. Wudl, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 897.



Figura IV. Fotografía de una ventana inteligente. Mediante pequeños cambios de potencial es posible modular la cantidad de luz que pasa a través del cristal.

En esta Tesis, se presentan nuevos ejemplos de polímeros conjugados funcionalizados con distintas unidades de interés, así como el estudio de sus diferentes propiedades.

En el Capítulo 1 se presenta una serie de derivados de politiofeno funcionalizados con unidades aceptoras de electrones. Los polímeros han sido obtenidos mediante polimerización electroquímica y se han estudiado sus propiedades ópticas y electroquímicas. También en este Capítulo, se presenta un derivado de politiofeno que incorpora bases nucleicas de uracilo como sustituyentes laterales y responde selectivamente a su base nucleica complementaria de adenina tanto en medio orgánico como acuoso, presentando con ello un comportamiento de sensor químico.

El Capítulo 2 está dedicado al diseño y síntesis química de polímeros conjugados electrodadores funcionalizados con unidades aceptoras de electrones. Los polímeros obtenidos mediante acoplamiento organometálicos han dado lugar a materiales solubles y procesables cuyas propiedades fotofísicas han sido estudiadas, de cara a sus posibles aplicaciones.

*Capítulo 1: Derivados de Politiofeno
Electrogenerados*

1.1- Antecedentes

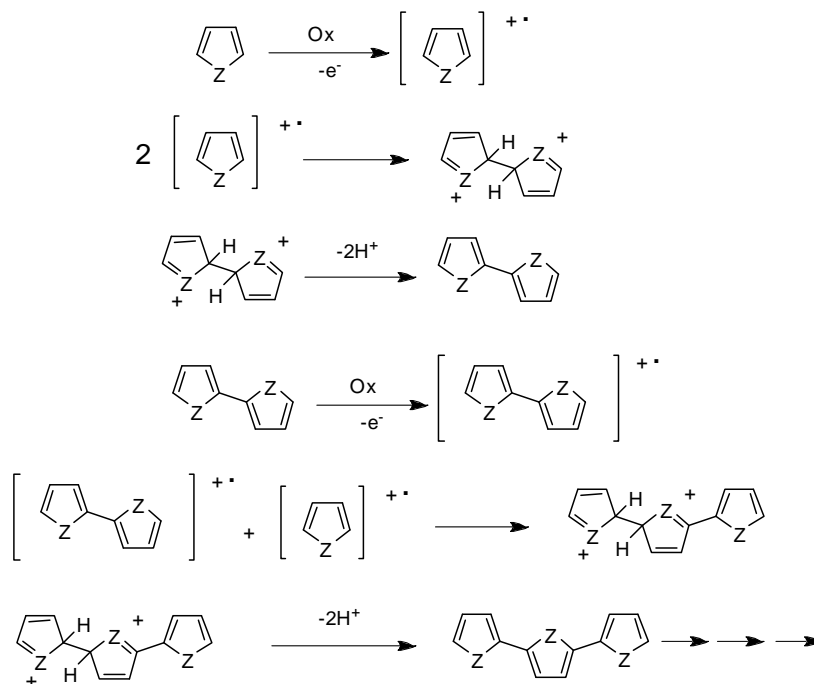
1.1.1- Introducción.

La historia de la mayoría de los polímeros conjugados está íntimamente ligada a la de la electroquímica, dado que muchos de estos polímeros, como politiofenos,¹ polipirroles² o polianilinas,³ fueron sintetizados por primera vez mediante oxidación electroquímica. El mecanismo de polimerización electroquímica fue inicialmente propuesto por Génies *et al.*⁴ y demostrado por Andrieux *et al.*⁵ ocho años más tarde. El primer paso de este proceso consiste en la oxidación del monómero para generar un catión radical que puede acoplarse con otro de su misma especie para, después de una desprotonación, generar un dímero (Esquema 1). Este dímero se oxida más fácilmente que el monómero y puede experimentar el mismo tipo de procesos que el monómero para generar cadenas con mayor número de unidades.

Sin embargo, las siguientes etapas del mecanismo no están del todo claras. Los oligómeros generados podrían precipitar en el medio y la repartición de carga y de espín no es igual en los mismos, como ha sido sugerido por Lacroix *et al.*⁶

Una ventaja de esta técnica de polimerización es que el crecimiento del polímero puede ser seguido mediante voltamperometría cíclica, barriendo el potencial entre un valor inferior al potencial de reducción del polímero y un valor ligeramente superior al de oxidación del monómero. Durante este proceso, puede apreciarse cómo las ondas del polímero van creciendo en intensidad a un potencial inferior al de oxidación del monómero a medida que aumenta el número de barridos (Figura 1). No obstante, existen otros métodos de polimerización electroquímica. De manera potenciostática, es decir, aplicando un potencial constante y midiendo la corriente respecto al tiempo (cronoamperometría) o galvanostáticamente, aplicando una intensidad de corriente constante y registrando el potencial frente al tiempo (cronopotenciometría).

-
1. G. Tourillon, F. Garnier, *J. Electroanal. Chem.*, **1982**, 135, 173.
 2. A. F. Diaz, K. K. Kanazawa, G. P. Gardini, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1979**, 635.
 3. A. F. Diaz, J. A. Logan, *J. Electroanal. Chem.*, **1980**, 111, 111.
 4. E. M. Génies, G. Bidan, A. F. Diaz, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 149, 101.
 5. C. P. Andrieux, P. Audebert, P. Hapiot, J. M. Savéant, *J. Phys. Chem.*, **1991**, 95, 10158.
 6. J.C. Lacroix, F. Maurel, P.C. Lacaze, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 1989.



Esquema 1. Primeras etapas del mecanismo de polimerización electroquímica de polímeros conjugados.

Una vez finalizado el proceso de electropolimerización, el polímero queda depositado en forma de película recubriendo la superficie del electrodo de trabajo. Su caracterización electroquímica se lleva a cabo en una disolución que no contenga monómero y empleando un disolvente en el que el polímero no sea soluble. En la Figura 2 se muestra un voltamperograma típico de un polímero conjugado electrogenerado, donde se pueden apreciar las ondas anchas del polímero tanto en el barrido anódico como en el catódico.

La variación lineal de la intensidad de las ondas con la velocidad de barrido es una buena indicación de que el polímero ha quedado bien adherido a la superficie

del electrodo de trabajo. Además, la forma final del voltamperograma está fuertemente influenciada por la naturaleza y concentración del electrolito soporte.⁷

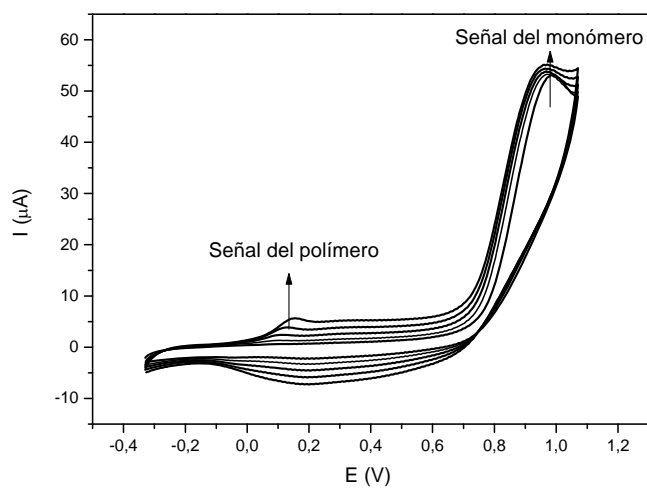


Figura 1. Voltamperograma típico registrado durante un proceso de electropolimerización.

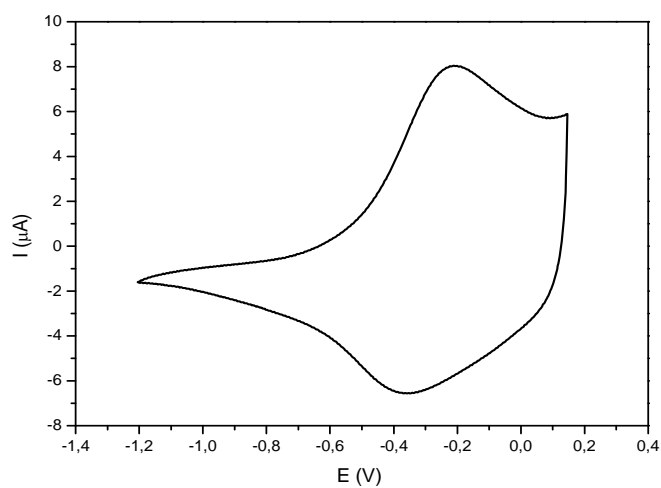


Figura 2. Voltamperograma típico de caracterización de un polímero conjugado electrogenerado.

7. F. Ren, P. G. Pickup, *J. Phys. Chem.*, **1993**, 97, 5356.

Una característica común que presentan los polímeros conjugados es su capacidad para ser llevados de forma reversible a diferentes estados de oxidación, generalmente entre una forma neutra y una forma oxidada. Sin embargo, los estados redox no están claramente definidos y las cargas incorporadas están parcialmente deslocalizadas. Estas especies cargadas, asociadas con deformaciones de tipo local a lo largo del esqueleto polimérico, se denominan polarones (especies cargadas con espín) y bipolarones (especies doblemente cargadas sin espín). La creación de cargas a lo largo de la cadena polimérica únicamente es posible si puede ser compensada por cargas de signo opuesto, normalmente procedentes de especies iónicas (dopantes). Por tanto, los polímeros conjugados son materiales conductores electrónicos e iónicos.⁸

La conductividad electrónica está relacionada con la movilidad de los transportadores de carga, a lo largo de la cadena polimérica y entre cadenas adyacentes. Para el primer caso hay que tener en cuenta tanto la longitud de conjugación como el número de defectos. El segundo aspecto está relacionado con el solapamiento de orbitales entre cadenas adyacentes, que puede ocurrir bien por apilamientos entre cadenas o bien por la presencia de iones dopantes que actúan como puentes para el acoplamiento electrónico. La conductividad electrónica es normalmente mucho más alta que la iónica en los polímeros conjugados, por tanto es la última la que determina la velocidad del proceso.

Los polímeros conjugados heterocíclicos suelen prepararse mediante oxidación química o electroquímica, presentando cada método una serie de ventajas e inconvenientes.⁹ Dentro de las ventajas de la polimerización electroquímica destaca la posibilidad de obtener polímeros a partir de una menor cantidad del correspondiente monómero. Además, el crecimiento del polímero sobre la superficie del electrodo de trabajo (metálico o transparente), permite obtener el polímero ya preparado para su posterior caracterización electroquímica o espectroelectroquímica.¹⁰ Sin embargo, los polímeros así obtenidos son

8. V. Coropceanu, J. Cornil, D. A. da Silva Filho, Y. Olivier, R. Silbey, J.-L. Bredas, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 926.

9. Handbook of conducting polymers, T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Eds., Marcel Dekker, Inc., New York, **1998**.

10. J. Simonet, J. RaulBerthelot, *Progr. Solid State Chem.*, **1991**, 21, 1.

frecuentemente muy insolubles y no permiten una caracterización más detallada a través de las técnicas habituales. Empleando la polimerización química puede superarse esta última limitación, ya que si se dota a los monómeros de las funcionalidades adecuadas, pueden obtenerse polímeros solubles y procesables, que puedan ser caracterizados en mayor detalle y a su vez incorporados en todo tipo de dispositivos.

1.1.2- Derivados de poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT).

A finales de la década de los años 80, científicos de la compañía Bayer A.G. desarrollaron un nuevo derivado de politiofeno, el poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT), cuya estructura se muestra en la Figura 3.¹¹ El PEDOT pronto adquirió una posición destacada entre los polímeros semiconductores debido a sus excelentes propiedades. Además de una elevada conductividad, el PEDOT presenta un bajo gap, una excelente estabilidad frente a la oxidación atmosférica y compatibilidad en medio acuoso.^{11,12} Estas propiedades han permitido que el PEDOT haya sido ampliamente utilizado como capa antiestática o como material para el transporte de huecos en dispositivos optoelectrónicos.¹³

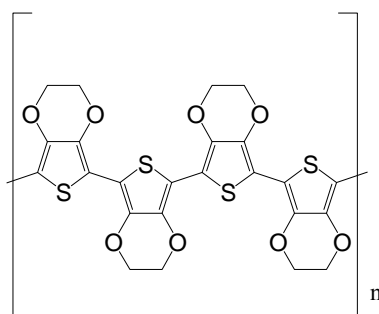


Figura 3. Estructura del PEDOT.

11. (a) Bayer AG, Eur. Patent 339340, **1988**; (b) F. Jonas, L. Schrader, *Synth. Met.*, **1991**, 41-43, 831; (c) G. Heywang, F. Jonas, *Adv. Mater.*, **1992**, 4, 116.

12. M. Dietrich, J. Heinze, G. Heywang, F. Jonas, *J. Electroanal. Chem.*, **1994**, 369, 87.

13. S. Kirchmeyer, K. Reuter, *J. Mater. Chem.*, **2005**, 15, 2077.

Los grupos éter en las posiciones β del anillo de tiofeno desempeñan un papel muy importante en las propiedades del PEDOT y de su correspondiente monómero, el 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT). Por un lado impiden la formación de uniones no deseadas α - β durante el proceso de polimerización, como puede ocurrir en el caso de los politiofenos, mientras que por otro poseen una gran capacidad electrodonadora que confiere una elevada reactividad a las posiciones libres α . Durante los últimos años, estas características han sido ampliamente utilizadas para la síntesis de nuevos tipos de polímeros conjugados electrogenerados. Este creciente interés por la molécula de EDOT debido a las numerosas aplicaciones de los polímeros a los que conducen, ha llevado a que muchos químicos sintéticos se esfuercen en obtener nuevos derivados, bien mediante su funcionalización o bien mediante modificaciones de su estructura.

1.1.2.1- EDOT como un versátil sintón para el diseño de polímeros conjugados funcionalizados.

La electropolimerización de monómeros sustituidos representa un método directo y sencillo para la preparación de electrodos modificados en los cuales las propiedades del sistema polimérico π -conjugado se pueden combinar con las propiedades específicas que presenta el sustituyente.^{14,15} Durante las dos últimas décadas, los electrodos modificados basados en este principio han representado uno de los principales aspectos en la química de los polímeros conductores. Inicialmente encaminados a la conversión y almacenaje de energía eléctrica¹⁶ o a la fabricación de dispositivos electrocrómicos,^{17,18} este campo ha evolucionado progresivamente hacia sistemas mucho más sofisticados como electrodos para electrocatálisis o sensores bioquímicos.^{14,15,19}

14. J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1875.

15. D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 2537.

16. J. H. Kaufman, T. C. Chung, F. Wudl, A. J. Heeger, *J. Electrochem. Soc.*, **1984**, 131, 2092.

17. F. Garnier, G. Tourillon, M. Gizard, J.-C. Dubois, *J. Electroanal. Chem.*, **1983**, 148, 299.

18. K. Kaneto, K. Yoshino, Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1983**, 22, L412.

19. A. Deronzier, J. C. Moutet, *Coord. Chem. Rev.*, **1996**, 147, 339.

Así, se han preparado polímeros derivados de politiofeno en los que algunos anillos de tiofeno han sido remplazados por unidades de EDOT. Esto lleva asociada una disminución en el potencial de oxidación, un aumento del carácter hidrófilo, así como una disminución en el gap del polímero resultante.¹⁴ Sin embargo, la modificación de la estructura básica del EDOT es únicamente posible mediante modificaciones en los sustituyentes del puente dioxietileno. Con el fin de incrementar la solubilidad del polímero final, se han preparado diferentes derivados de EDOT sustituidos con cadenas alquílicas,²⁰ con grupos oligoéter,²¹ alquilsulfonato²² o perfluoroalquilo.²³

En los últimos años, se ha sintetizado una gran variedad de derivados funcionalizados de polipirrol²⁴ y de politiofeno,²⁵ cuyas propiedades han sido ampliamente estudiadas. Estos estudios han permitido demostrar que la incorporación de unidades o grupos funcionales unidos covalentemente al anillo heterocíclico permite la obtención de materiales con nuevas propiedades y aplicaciones. En el caso del PEDOT, el número de derivados funcionalizados es todavía relativamente escaso debido tanto a la dificultad de su funcionalización directa como a la de sus precursores. Como derivados intermedios, el hidroximetil EDOT **2**, y los derivados yodoalquilados **4** y **5** han sido sintetizados a partir del derivado de tiofeno **1** (Esquema 2 y Figura 4).²⁶ No obstante, la síntesis del derivado de EDOT **2** resulta bastante problemática debido a que su isómero, el 3,4-

20. (a) P. Schottland, O. Stephan, P. Y. Le Gall, C. Chevrot, *J. Chem. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **1998**, 95, 1258; (b) M. Czardybon, M. Lapkowsky, *Synth. Met.*, **2001**, 119, 161; (c) S. A. Sapp, G. A. Sotzing, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 2101.

21. I. Perepichka, M. Besbes, E. Levillain, M. Sallé, J. Roncali, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 449.

22. (a) O. Stephan, P. Y. Schottland, P. Y. Le Gall, C. Chevrot, *Chem. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **1998**, 95, 1168; (b) F. Trau-Van, M. Carrier, C. Chevrot, *Synth. Met.*, **2004**, 142, 251; (c) C. A. Cutler, M. Bouguettaya, T.-S. Kang, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **2005**, 38, 3068.

23. (a) Y.-H. Ha, N. Nikolov, C. Dulcey, S.-C. Wang, J. Mastrangelo, R. Shashidhar, *Synth. Met.*, **2004**, 144, 101; (b) L. Zuo, F.-L. Qing, W.-D. Meng, X. Huang, S. Zhang, Q. Wu, *J. Fluorine Chem.*, **2004**, 125, 1441.

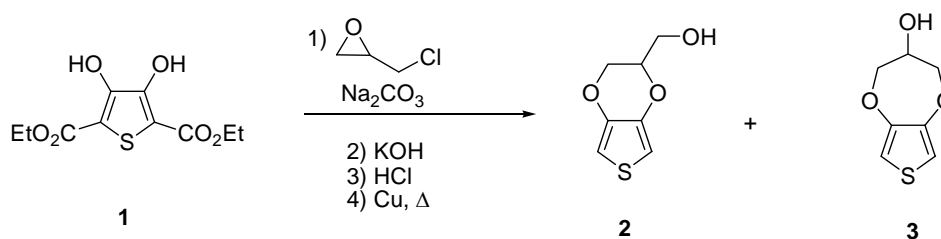
24. F. Garnier, H. Korri, M. Hmyene, A. Yassar, *Polym. Prepr.*, **1994**, 35, 206.

25. I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng, F. Wudl, *Adv. Mater.*, **2005**, 17, 2281.

26. M. Besbes, G. Trippé, E. Levillain, M. Mazari, F. Le Derf, I. Perepichka, A. Gorgues, M. Sallé, J. Roncali, *Adv. Mater.*, **2001**, 13, 1249.

propilendioxitiofeno (ProDOT) (**3**) se forma como subproducto y únicamente puede ser separado después de varias purificaciones cromatográficas.

A partir del derivado de EDOT **2**, mediante reacción de eterificación de Williamsom, se incorporó una unidad de cianobifenilo en el derivado de EDOT **6** (Figura 4), con la finalidad de obtener un mejor contraste en dispositivos electrocrómicos fabricados a partir del correspondiente polímero.²⁷



Esquema 2. Síntesis del derivado hidroximetil-EDOT **2**.

También a partir del hidroximetil-EDOT (**2**), ha sido posible incorporar una unidad de ferroceno dando lugar al monómero de EDOT **7** (Figura 4).²⁸ Sin embargo, este derivado de EDOT no pudo ser electropolimerizado para dar lugar al correspondiente derivado de PEDOT funcionalizado, probablemente debido a que los grupos de ferroceno, fácilmente oxidables, interfieren en el proceso de electropolimerización. Para solventar este inconveniente, se llevó a cabo una copolimerización con EDOT. Otra manera de solucionar esta limitación consiste en realizar la funcionalización después de la polimerización.²⁹ También se ha unido una unidad electroaceptora de viológeno al monómero de EDOT (**8a,b**), lo que ha

27. K. Krishnamoorthy, M. Kanungo, A. Q. Contractor, A. Kumar, *Synth. Met.*, **2001**, *124*, 471.

28. H. Brisset, A.-E. Navarro, C. Moustrou, I. F. Perepichka, J. Roncali, *Electrochem. Commun.*, **2004**, *6*, 249.

29. (a) P. Bäuerle, M. Hiller, S. Dcheib, M. Sokolowski, E. Umbach, *Adv. Mater.*, **1996**, *8*, 214; (b) H.-P. Wenzel, G. Kossmehl, J. Schneider, W. Plieth, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 5575.

permitido obtener polímeros con interesantes propiedades electrocrómicas (Figura 4).³⁰

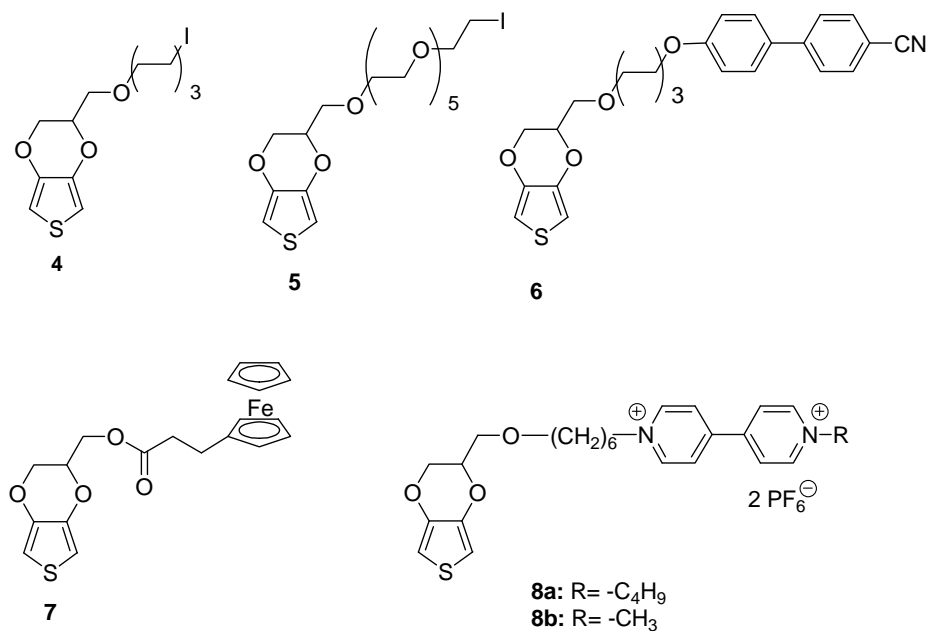


Figura 4.

La molécula de EDOT también ha sido usada como comonómero para la síntesis de copolímeros funcionalizados Tiofeno-EDOT. Los monómeros sustituidos de tiofeno basados en la estructura del 3-alkiltiofeno presentan un potencial de oxidación de aproximadamente 1.80 V frente al electrodo saturado de calomelanos (ESC) y requieren una concentración mínima de 0.10 M para generar películas de polímero electrogeneradas de buena calidad.^{14,31} Reemplazando el tiofeno por bitiofeno se consigue reducir el potencial de oxidación hasta los 1.30 V

30. (a) H.-C. Ko, M. Kang, B. Moon, H. Lee, *Adv. Mater.*, **2004**, *16*, 1712; (b) A. Czardybon, J. Zak, M. Laplowski, *Polish J. Chem.*, **2004**, *78*, 1533.

31. J. Roncali, *Chem. Rev.*, **1992**, *92*, 711.

(vs. ESC) y la concentración mínima a 10^{-2} M.^{32,33} Una mejora posterior de esta estrategia, llevada a cabo por Roncali y colaboradores permitió reducir el potencial de oxidación hasta los 1.15 V (vs. ESC) mediante la sustitución de un anillo de tiofeno por otro de EDOT en el sistema de bitiofeno. Este tipo de precursor resultó ser particularmente efectivo para la síntesis electroquímica de derivados de politiofeno funcionalizados con unidades de TTF.^{33,34}

Sin embargo, como ocurre en la mayoría de precursores de politiofeno sustituidos en la posición 3, estos sistemas de bitiofeno se sintetizan mediante el método descrito por Bäuerle.³⁵ A pesar de su enorme interés, este método presenta una serie de inconvenientes, como pueden ser los numerosos pasos de reacción o los bajos rendimientos en alguna de las etapas. Con el fin de solventar estas dificultades, el grupo de Roncali ha desarrollado métodos alternativos de funcionalización basados en la utilización de grupos éter o sulfuro. Mediante esta alternativa, unidades con grupos halogenometil pueden ser unidas al sistema bitiofénico mediante reacción con el precursor **9** en condiciones de reacción suaves (Esquema 3).^{36,37} Además de ser un método de funcionalización fácil y rápido, el fuerte carácter electrodonador del grupo éter o sulfuro produce una disminución aún mayor en el potencial de oxidación de la unidad de bitiofeno facilitando su electropolimerización. Con este nuevo sistema es posible realizar polimerizaciones electroquímicas de derivados funcionalizados de EDOT a potenciales inferiores a 0.90 V vs. ESC y en concentraciones submilimolares.³⁷

32. P. Bäuerle, S. Scheib, *Adv. Mater.*, **1993**, 5, 848.

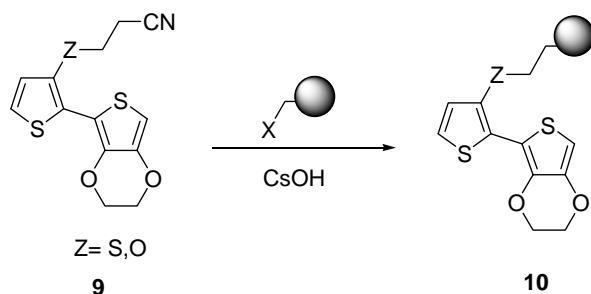
33. L. Huchet, S. Akoudad, J. Roncali, *Adv. Mater.*, **1998**, 10, 541.

34. L. Huchet, S. Akoudad, A. Emge, P. Bäuerle, J. Roncali, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, 29, 7776.

35. P. Bäuerle, F. Würthner, S. Heid, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1990**, 29, 419.

36. P. Blanchard, P. Frère, B. Jousselme, J. Roncali, *J. Org. Chem.*, **2002**, 67, 3961.

37. B. Jousselme, P. Blanchard, M. Oçafrain, M. Allain, E. Levillain, J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 21.



Esquema 3. Síntesis de derivados de bitiofeno con bajo potencial de oxidación.

Aunque varios grupos de investigación habían publicado intentos de sintetizar derivados de politiofeno con ligandos bipyridilo y algunos de sus complejos metálicos, no fue hasta finales de la década de los 90 cuando se describió un método eficiente de electrosíntesis para este tipo de derivados.¹⁴ Una de las primeras aplicaciones de los derivados de bitiofeno con bajo potencial de oxidación (**10**) fue la síntesis de polímeros conjugados derivados de bipyridina. Con este fin, fueron sintetizados los monómeros **11** y **12** (Figura 5) en los cuales dos sistemas de bitiofeno (un anillo de tiofeno y otro de EDOT) fueron unidos covalentemente a cada unidad de piridina. De este modo, el bajo potencial del sistema final gracias a la presencia de las unidades de EDOT permitió la síntesis electroquímica eficiente de derivados de politiofeno estables que además contienen ligandos bipyridina.³⁷

Empleando la misma estrategia, también ha sido posible la síntesis de derivados de politiofeno funcionalizados con moléculas electroceptoras de [60]fullereno. Este tipo de materiales han sido desarrollados para su posible aplicación en células solares orgánicas.³⁸ Así, los precursores **13** y **14** (Figura 6), conteniendo respectivamente uno y dos grupos electropolimerizables, fueron sintetizados empleando la reacción de Bingel.^{39,40}

38. (a) A. Cravino, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 8, 1875 ; (b) S. Gunnes, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 1324.

39. C. Bingel, *Chem. Ber.*, **1993**, 126, 1957.

40. B. Jousselme, P. Blanchard, E. Levillain, R. de Bettignies, J. Roncali, *Macromolecules*, **2003**, 36, 3020.

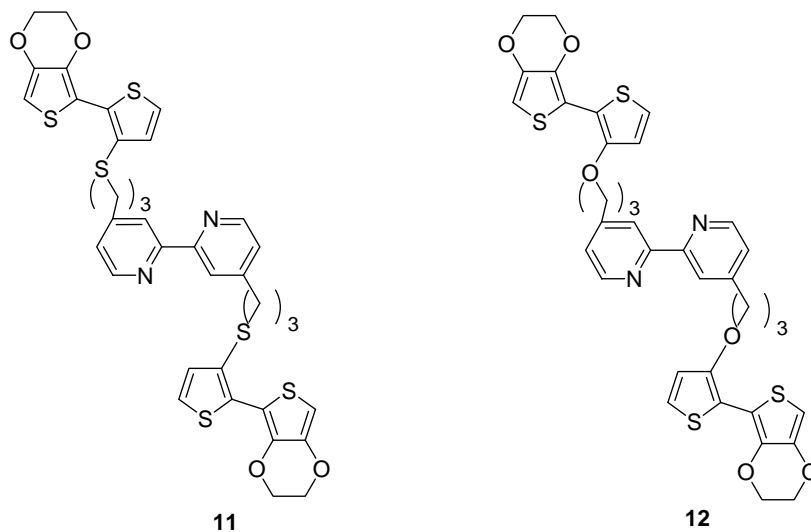


Figura 5.

Los compuestos **15** y **16** (Figura 6) representan a otro tipo importante de compuestos que combinan EDOT con [60]fullereno. Estos compuestos presentan la particularidad de formar monocapas autoensambladas (SAMs) sobre superficies de oro.⁴¹ Las SAMs resultantes son bastante estables y exhiben voltamperogramas constantes después de varias semanas de exposición a la atmósfera. Una propiedad particularmente interesante de estas SAMs es que pueden ser desadsorbidas electroquímicamente de la superficie del electrodo mediante oxidación anódica de los grupos EDOT o diEDOT.

41. S. G. Liu, C. Martineau, J-M. Raimundo, J. Roncali, L. Echegoyen, *Chem. Commun.*, **2001**, 913.

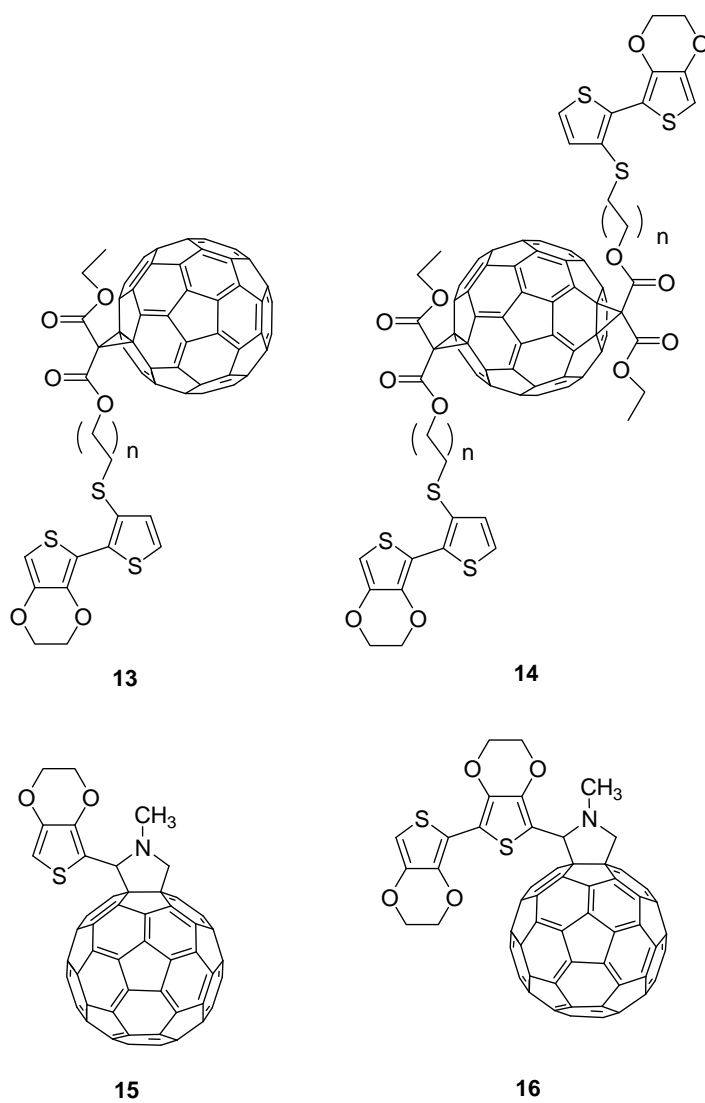


Figura 6.

1.1.2.2- PEDOT como polímero conjugado con aplicaciones como sensor.

Los polímeros semiconductores han encontrado una importante aplicación como materiales empleados para la fabricación de sensores debido a su procesabilidad, bajos costes de producción, capacidad de miniaturización y elevada sensibilidad.^{15,42} Una ventaja que presentan los polímeros semiconductores sobre las moléculas discretas es su mayor capacidad para responder a mínimas perturbaciones. Diversas propiedades del polímero, como el transporte de energía o la conductividad eléctrica, experimentan una gran variación en presencia de analitos con los que interacciona el polímero.⁴³

La funcionalización de polímeros semiconductores con unidades de interés permite el reconocimiento de receptores mediante enlace de hidrógeno,⁴⁴ análogamente a los sistemas biológicos, donde la especificidad de los enlaces de hidrógeno permite la formación de estructuras como el ácido desoxirribonucleico (ADN). Así, Emge y Bäuerle describieron un método para detectar biomoléculas mediante la funcionalización de politiofenos con triazinas o bases pirimidínicas (Figura 7).⁴⁵ La adición de pequeñas concentraciones de una biomolécula complementaria produjo un aumento del potencial de oxidación y una disminución de la electroactividad del polímero. Sin embargo, debido a la ausencia de electroactividad de la mayoría de los politiofenos en medio acuoso, la capacidad de reconocimiento de estos sistemas se ha limitado a medios orgánicos.

El PEDOT, a pesar de su compatibilidad con el medio acuoso y al resto de sus interesantes propiedades, ya mencionadas anteriormente,^{11,12} sólo ha sido empleado muy recientemente como material para el desarrollo de sensores. Diferentes estrategias han sido empleadas para incorporar el PEDOT como tal, sin ningún tipo

42. (a) S. W. Thomas III, G. D. Joly, T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 1339; (b) S. R. Mikkelsen, *Electroanalysis*, **1996**, *8*, 15; (c) T. G. Drummond, M. G. Hill, J. K. Barton, *Nature Biotechnol.*, **2003**, *21*, 1192.

43. T. M. Swager, *Acc. Chem. Res.*, **1998**, *31*, 201.

44. (a) F. Ilhan, M. Gray, V. M. Cotello, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 2597; (b) L. P. Strubbs, M. Weck, *Chem. Eur. J.*, **2003**, *9*, 992.

45. (a) A. Emge, P. Bäuerle, *Synth. Met.*, **1999**, *102*, 1370; (b) P. Bäuerle, A. Emge, *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 324.

de modificación química, en sensores de tipo químico.⁴⁶ También se ha utilizado el PEDOT en la fabricación de sensores basados en nanohilos⁴⁷ y en nanotubos⁴⁸ o en el desarrollo de sensores de glucosa con sensibilidad micromolar.⁴⁹

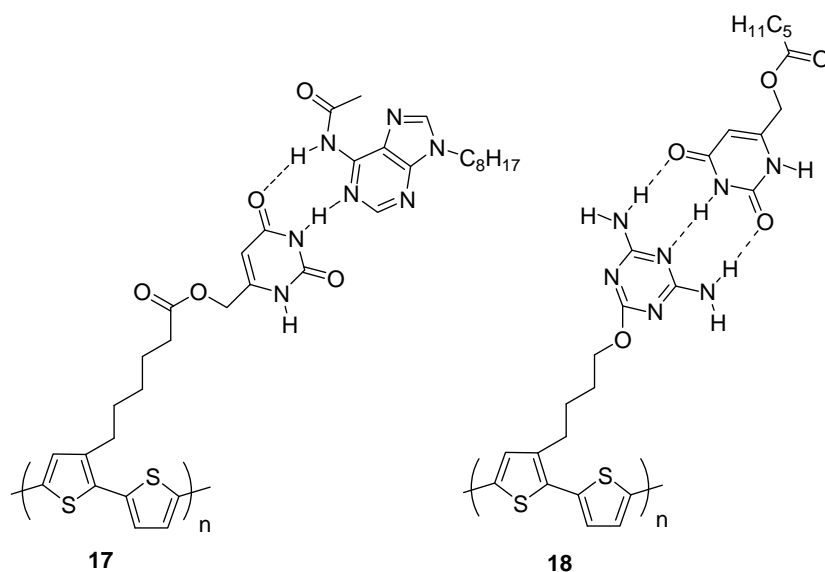


Figura 7.

Una estrategia más general consiste en la fabricación de sensores basados en PEDOT mediante la inmovilización dentro de la matriz polimérica de unidades capaces de reconocer especies de interés.⁵⁰ Sin embargo, en estos sistemas no es

46. (a) J. Jang, M. Chang, H. Yoon, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 1616; (b) H. Yoon, M. Cheng, J. Jang, *Adv. Func. Mater.*, **2007**, *17*, 431; (c) Z. Mousavi, J. Bobacka, A. Lewenstam, A. Ivaska, *J. Electroanal. Chem.*, **2006**, *593*, 219.

47. W.-M. Yeh, K.-C. Ho, *Anal. Chim. Acta*, **2005**, *17*, 327; (b) K.-C. Ho, W. -M. Yeh, T. -S. Tung, J. -Y. Liao, *Anal. Chim. Acta*, **2005**, *542*, 90.

48. V. S. Vasanth, S. -M. Chen, *J. Electroanal. Chem.*, **2006**, *592*, 77.

49. P. -C. Nien, T. -S. Tung, K. -C. Ho, *Electroanal.*, **2006**, *18*, 1408.

50. (a) M. Kanungo, D. N. Srivastava, A. Kumar, A. Q. Contractor, *Chem. Commun.*, **2004**, 1556; (b) K. Krishnamoorthy, R. S. Gokhale, A. Q. Contractor, A. Kumar, *Chem. Commun.*, **2004**, 820.

posible conocer cuantitativamente el número de especies receptoras por unidad de EDOT.

Recientemente, se han diseñado derivados funcionalizados de EDOT para su uso como sensores. Sallé y colaboradores han publicado la síntesis de derivados de EDOT funcionalizados con unidades de tetratíafulvaleno (TTF)-corona (**19**) (Figura 8). Estos monómeros fueron electropolimerizados para dar los correspondientes derivados de PEDOT, capaces de reconocer cationes Ba^{2+} .⁵¹ Electrodo modificado con PEDOT-TTF-éter corona, muestran un desplazamiento positivo del primer potencial de oxidación del TTF frente a la adición de concentraciones crecientes de Ba^{2+} . Sin embargo, a pesar de la capacidad del PEDOT para mostrar electroactividad en medio acuoso, no se observó complejación de Ba^{2+} en este medio debido a los efectos solvatantes competitivos del agua.

Moffouk y Higgins han dado a conocer recientemente un derivado de PEDOT funcionalizado con unidades de biotina capaz de responder a la presencia de avidina a escala micromolar.⁵² En este caso el monómero de EDOT-biotina (**20**) (Figura 8) no pudo ser electropolimerizado y fue necesaria su copolimerización con EDOT. Por tanto es difícil estimar el número de unidades de biotina covalentemente unidas al PEDOT.

Brisset *et al.* describieron la síntesis de un copolímero conductor basado en unidades de EDOT directamente unidas a un grupo éster derivado de la N-hidroxisuccinimida (**21**) (Figura 8). La funcionalización post-polimerización de este polímero permite la incorporación de una serie de derivados de ferroceno que contienen oligonucleótidos.⁵³ En presencia de oligonucleótidos complementarios, la onda de oxidación del correspondiente PEDOT funcionalizado experimenta un aumento en la intensidad de corriente así como un desplazamiento hacia potenciales más positivos.

51. G. Trippé, F. LeDerf, J. Lyskawa, M. Mazari, J. Roncali, A. Gorgues, E. Levillain, M. Sallé, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 6497.

52. F. Mouffouk, S. J. Higgins, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 15.

53. A.-E. Navarro, F. Fages, C. Moustrou, H. Brisset, N. Spinelli, C. Chaix, B. Mandrand, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 3947.

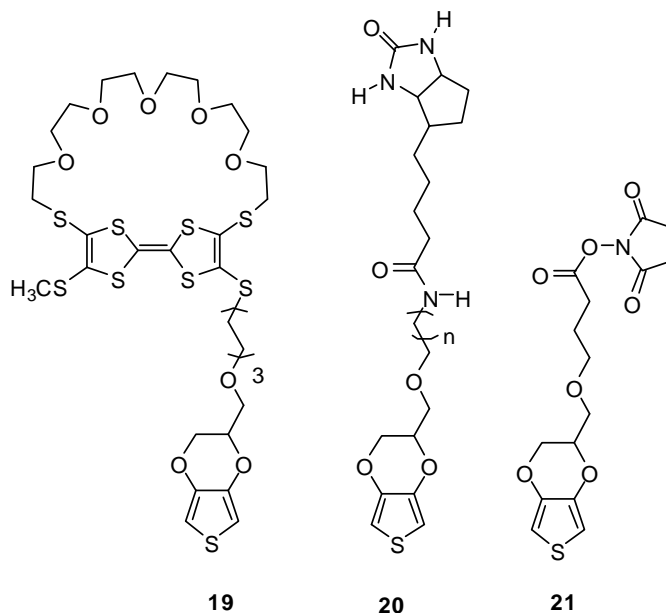


Figura 8.

1.1.2.3- Sistemas π -conjugados basados en EDOT con aplicación en dispositivos optoelectrónicos.

La incorporación de EDOT en sistemas π -conjugados representa una importante estrategia para el desarrollo de materiales con aplicaciones optoelectrónicas. Los compuesto tricíclicos **22** y **23** (Figura 9) presentan una serie de propiedades electrónicas que los hacen interesantes para su aplicación en dispositivos emisores de luz (LEDs). Comparados con el tertiofeno, estos compuestos presentan un potencial de oxidación menor, un potencial de reducción desplazado positivamente y altos rendimientos cuánticos de fluorescencia.⁵⁴

54. J.-M. Raimundo, P. Blanchard, H. Brisset, S. Akoudad, J. Roncali, *Chem. Commun.*, **2000**, 939.

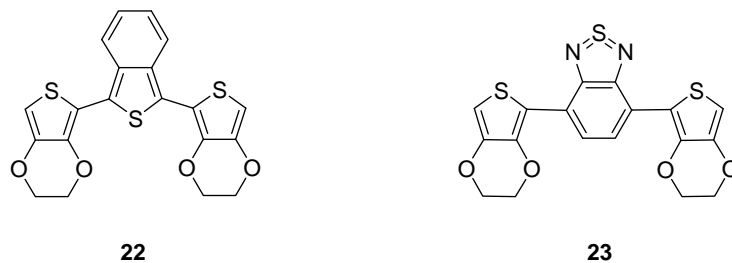


Figura 9.

Otros sistemas tricíclicos basados en el EDOT pero con diferente anillo central, como tiofeno (**24**), fenilo (**25**), tiazol (**26**) u oxadiazol (**27**) han sido propuestos como materiales fotoluminiscentes (Figura 10).^{55,56} Sin embargo, los rendimientos cuánticos de luminiscencia son en general bajos y comparables a los del tertiofeno.

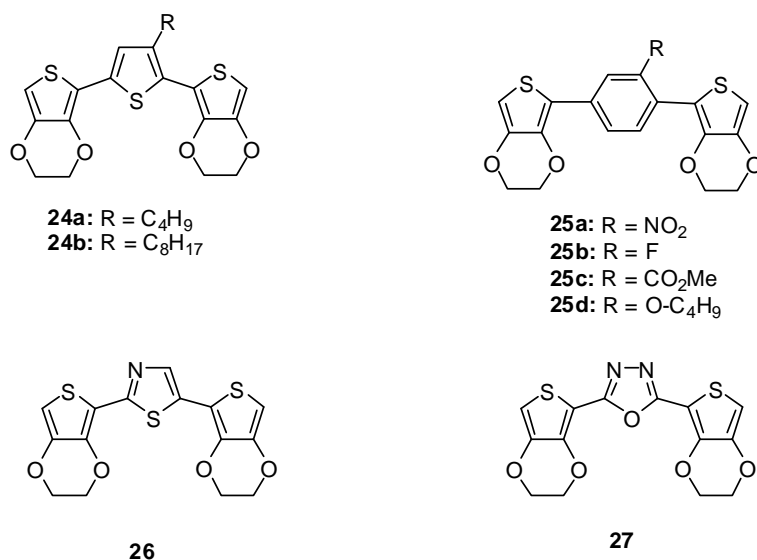


Figura 10.

55. R. V. Gregory, P. Pitman, M. F. Pepitone, S. Hardaker, *Polym. Prepr.*, **2001**, 42, 350.
 56. (a) M. F. Pepitone, S. S. Hardaker, R. V. Gregory, *Chem. Mater.*, **2003**, 15, 557; (b) M. F. Pepitone, K. Eaiprasertsak, S. S. Hardaker, R. V. Gregory, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 5637.

El anillo de tiofeno ha sido ampliamente usado como espaciador conjugado en sistemas extendidos de TTF.⁵⁷ Los primeros ejemplos de TTF π -extendido con EDOT como espaciador (**28**) (Figura 11) fueron descritos por Roncali y colaboradores.⁵⁸ El fuerte carácter dador, tanto del TTF como del EDOT, hace que estos sistemas presenten potenciales de oxidación de aproximadamente 0.08 V vs. ESC para el derivado con cadenas de propilo (**28c**). La comparación de las propiedades electroquímicas de estos sistemas con los que contienen tiofeno como espaciador muestran que los que contienen EDOT presentan una diferencia de potencial mayor entre las dos ondas de oxidación del TTF, lo que indica mayor repulsión electrostática entre cargas positivas en el estado dicatiónico. Más tarde, Roncali y colaboradores, prepararon nuevos sistemas de este tipo pero esta vez con un espaciador constituido por dos unidades de EDOT (**29**)⁵⁹ (Figura 11). Como era de esperar, estos sistemas presentan un potencial de oxidación aún más bajo que sus análogos basados en tiofeno o con una sola unidad de EDOT, alcanzando uno de los valores más bajos descritos para derivados de TTF (0.0 V vs. ESC para **29c**). La estructura de rayos X de uno de estos compuestos muestra que las interacciones intramoleculares oxígeno-azufre contribuyen a una estructura rígida del sistema π -conjugado. Además, se pudo comprobar mediante espectroscopía UV-Vis, que estas interacciones S-O están también presentes en disolución. Una vez más, la comparación con el análogo en el que los anillos de EDOT son sustituidos por anillos de tiofeno muestra que para el derivado de EDOT la diferencia entre el primer y el segundo potencial de oxidación es mayor, indicando una repulsión mayor entre las cargas positivas del estado dicatiónico.

Zhu y Wolf sintetizaron una serie de derivados de EDOT funcionalizados con unidades de ferroceno (**30-33**) (Figura 11).⁶⁰ La caracterización electroquímica de estos sistemas muestra una onda de oxidación reversible, asignada a la unidad de ferroceno a un potencial aproximado de 0.55 V vs. ESC, así como una onda de

57. (a) J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 2307; (b) P. Frère, P. J. Skabara, *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 69.

58. S. Akoudad, P. Frère, N. Mercier, J. Roncali, *J. Org. Chem.*, **1999**, 64, 4267.

59. P. Leriche, M. Turbiez, V. Monroche, P. Frère, P. Blanchard, P. J. Skabara, J. Roncali, *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 469.

60. Y. Zhu, M. O. Wolf, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 10121.

oxidación irreversible a mayor potencial que el correspondiente a la cadena análoga de oligotiofeno. En este caso, el potencial de oxidación de esta última onda varía con la composición y longitud de la cadena conjugada. El análisis electroquímico de los compuestos **30** y **31** muestra que se produce un acoplamiento entre los dos cationes radicales electrogenerados para dar lugar a dímeros. El espectro óptico de los cationes radicales electrogenerados muestra bandas en la región del infrarrojo cercano (NIR) que fueron asignadas a una transferencia de carga desde el oligotiofeno a los átomos de Fe(III) de la unidad de ferroceno.

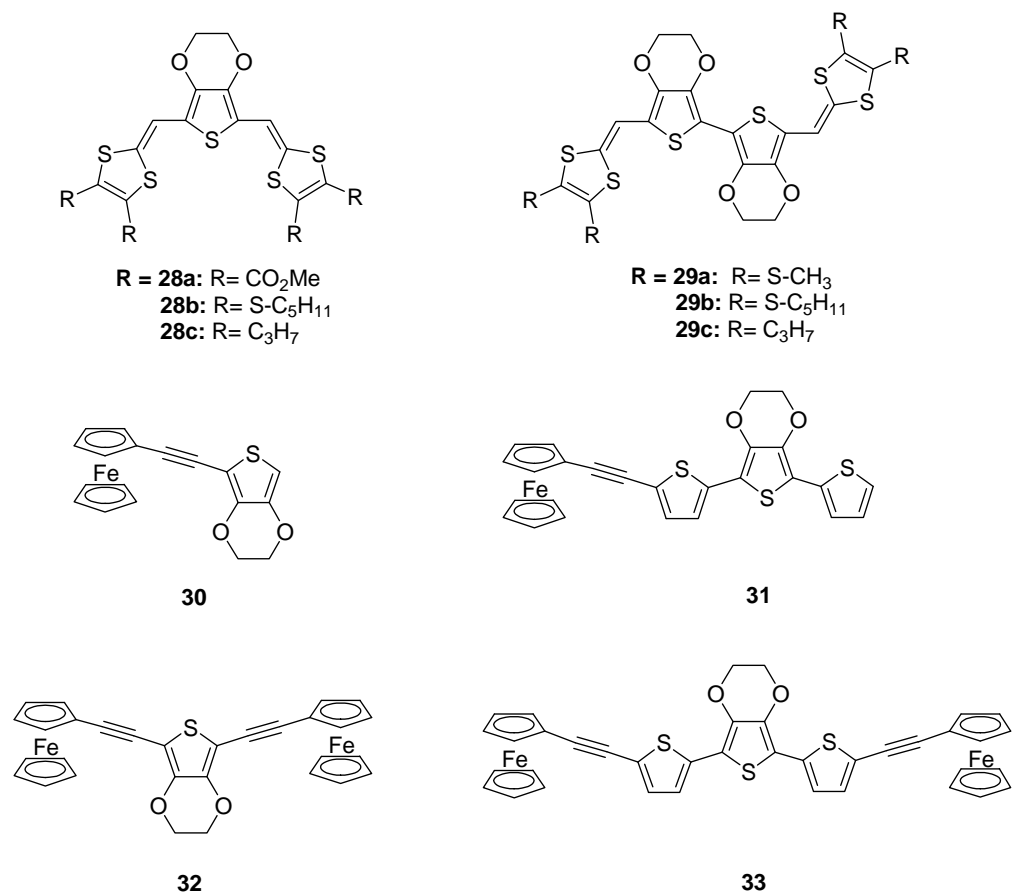
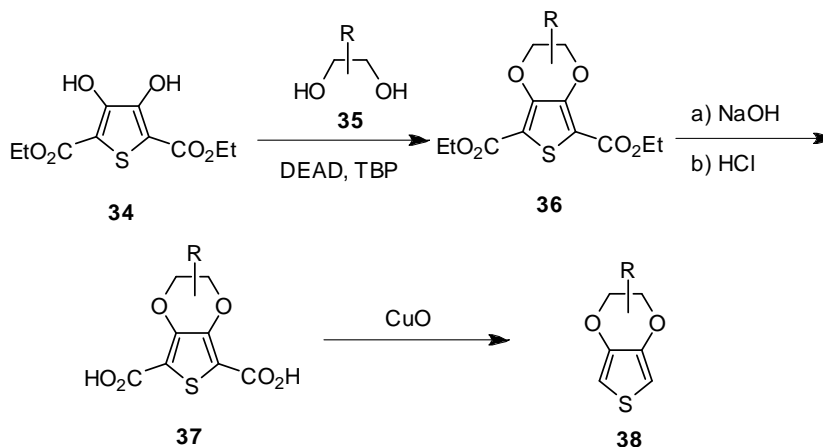


Figura 11.

1.1.2.4- Modificaciones en la estructura del EDOT.

Al mismo tiempo que se ha empleado el EDOT para la obtención de nuevos sistemas poliméricos π -conjugados, diversos grupos de investigación han llevado a cabo trabajos sobre la química del EDOT monomérico o se han esforzado en modificar su estructura en la búsqueda de nuevas propiedades electrónicas o químico-físicas.

Mediante reacción de Mitsunobu⁶¹ (Esquema 4) ha sido posible la síntesis tanto de nuevos derivados de EDOT como de diferentes tipos de alquil-3,4-dioxitiofenos.^{62,63} El primer paso de esta metodología consiste en un acoplamiento entre el derivado de tiofeno **34** y el correspondiente diol **35** en presencia de dietilazodicarboxilato (DEAD) y tributilfosfina (TBP), para dar lugar al derivado **36**. La hidrólisis de los grupos éster y la posterior descarboxilación permite obtener los diferentes derivados de EDOT **38**. Empleando este método con dioles enantioméricamente puros se pudieron obtener derivados de EDOT quirales.⁶³



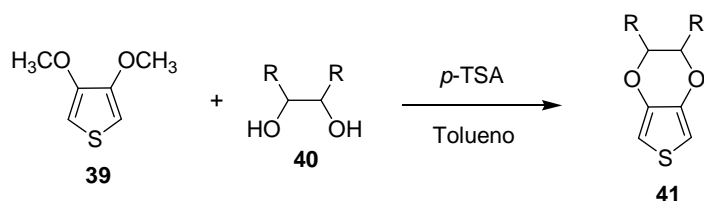
Esquema 4. Síntesis de derivados de EDOT mediante reacción de Mitsunobu.

61. O. Mitsunobu, Y. Yamada, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **1967**, 40, 2380.

62. K. Zong, L. Madrigal, L. Groenendaal, J. R. Reynolds, *Chem. Commun.*, **2002**, 2498.

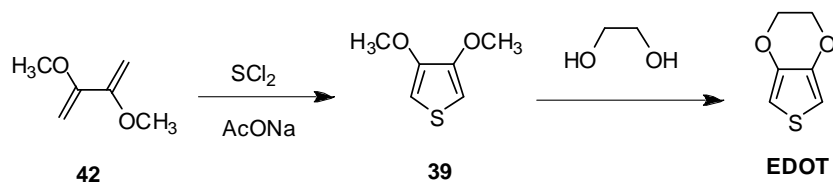
63. D. Caras-Quintero, P. Bäuerle, *Chem. Commun.*, **2002**, 2690.

Otro método ampliamente utilizado para la síntesis de derivados de EDOT consiste en la reacción de transesterificación entre el 3,4-dimetoxitiofeno (**39**) y un diol apropiado (**40**) empleando tolueno como disolvente y ácido *p*-toluensulfónico como catalizador (Esquema 5). Mediante esta estrategia ha sido posible obtener derivados quirales de EDOT y sus correspondientes PEDOTs regio- y estéreo-regulares mediante polimerizaciones electroquímicas.⁶⁴



Esquema 5. Síntesis de derivados de EDOT mediante reacción de transesterificación.

Hellberg y colaboradores desarrollaron un método alternativo de síntesis de EDOT basado en la síntesis en una sola etapa de 3,4-dimetoxitiofeno (**39**) a partir de 2,3-dimetoxi-1,3-butadieno (**42**) (Esquema 6).⁶⁵ Posteriormente, una reacción de transesterificación entre **38** y etilenglicol permite obtener EDOT.



Esquema 6. Síntesis de 3,4-dimetoxitiofeno a partir de 2,3-dimetoxi-1,3-butadieno.

64. D. Caras-Quintero, P. Bäuerle, *Chem. Commun.*, **2004**, 927.

65. F. von Kieseritzky, F. Allared, E. Dahstedt, J. Hellberg, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, 45, 6049.

Una de las modificaciones más simples en la estructura del EDOT consiste en la introducción de sustituyentes en el puente dioxietileno con el fin de mejorar la solubilidad del polímero resultante. Así, se han publicado varios ejemplos de EDOT con cadenas alquílicas, oligoéter o alquilsulfonato.^{20,21,22,66,67} Mediante estudios espectroelectroquímicos se ha comprobado que los polímeros derivados del 3,4-propilendioxitiofeno (ProDOT) muestran interesantes aplicaciones en dispositivos electrocrómicos.⁶⁸ Con el fin de investigar este aspecto en mayor profundidad, se han sintetizado polímeros procesables solubles (**43-46**) (Figura 12) basados en la estructura del ProDOT.⁶⁹

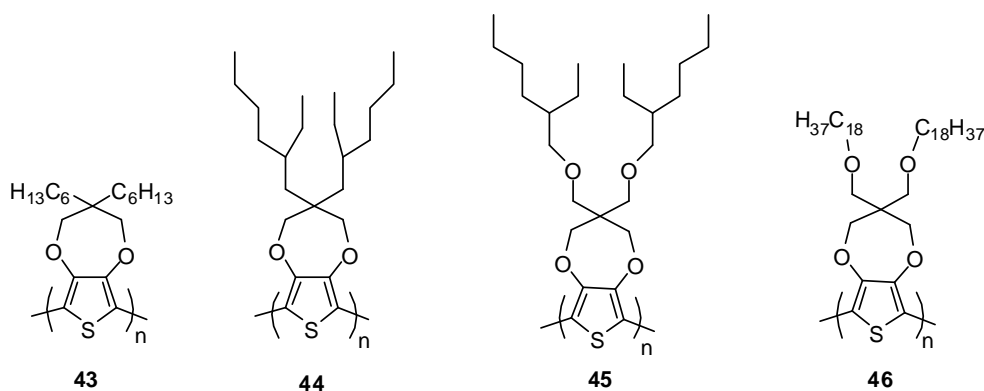


Figura 12.

A pesar de su difícil polimerización electroquímica, el 3,4-fenilendioxitiofeno (PheDOT)^{70,71} (**47**) (Figura 13) es un interesante monómero para el desarrollo de nuevos sistemas π -conjugados. Este sistema permite la sustitución en carbonos con

66. S. Akoudad, J. Roncali, *Electrochem. Commun.*, **2000**, 2, 72.

67. O. Stephan, P. Schottland, P.-Y. Le Gall, C. Chevrot, P. Mariet, M. J. Carrier, *J. Electroanal. Chem.*, **1998**, 443, 217.

68. L. Groenendaal, G. Zotti, P. H. Aubert, S. M. Waybright, J. R. Reynolds, *Adv. Mater.*, **2003**, 15, 855.

69. B. D. Reeves, C. R. G. Grenier, A. A. Argun, A. Cirpan, T. D. McCarley, J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **2004**, 37, 7559.

70. J. Storsberg, D. Schollmeyer, H. Ritter, *Chem. Lett.*, **2003**, 32, 140.

71. S. Roquet, P. Leriche, I. Perepichka, B. Jousselme, P. Frère, J. Roncali, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1396.

hibridación sp^2 , a diferencia del EDOT donde se realiza en carbonos sp^3 , lo que lleva asociado una serie de ventajas. Primero se evita la generación de centros quirales y la correspondiente mezcla de polímeros regio- y estereoisómeros. Además, y no menos importante, permite que la cadena introducida se mantenga en el mismo plano que el sistema π -conjugado, evitando un aumento en el gap del sistema.

La estructura del 3,4-etilendioxipirrol (**48**) (Figura 13) puede considerarse como una modificación de la del EDOT. Mientras que el monómero presenta un potencial de oxidación inferior al del EDOT, el polímero resultante muestra un gap más elevado y una menor conductividad que el PEDOT.⁷² Otro derivado de EDOT, en el que el átomo de azufre es sustituido por selenio, el 3,4-etilendioxiselenofeno (**49**) (Figura 13) fue descrito por Cava y colaboradores.⁷³ La caracterización electroquímica del monómero mostró un potencial de oxidación inferior al del EDOT en 0.26 V, mientras que el correspondiente polímero presentó una onda muy ancha desde -1.0 hasta 1.0 V vs. ESC.

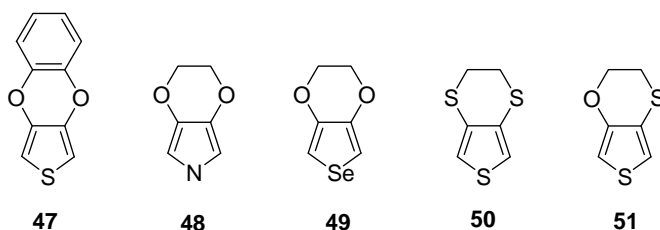


Figura 13.

La polimerización del análogo del EDOT en el que el puente dioxietileno es sustituido por uno de ditioetileno, el 3,4-etilenditiatiofeno (**50**) (EDTT) (Figura 13), fue llevada a cabo inicialmente por Kanatzidis y colaboradores.⁷⁴ Aunque este compuesto se oxida a un potencial 0.18 V inferior al del EDOT, el polímero

72. P. Schottland, K. Zong, B. C. Thompson, C. A. Thomas, L. Giugiu, R. Hickman, K. A. Abboud, J. R. Reynolds, *Macromolecules*, **2000**, 33, 7051.

73. E. Aqad, M. V. Lakshmikantham, M. P. Cava, *Org. Lett.*, **2001**, 26, 4283.

74. C. Wang, J. L. Schindler, C. R. Kannewurf, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.*, **1995**, 7, 58.

resultante presenta mayor potencial de oxidación y mayor gap que el PEDOT. Estos efectos en el polímero se deben a las distorsiones estéricas entre monómeros dentro de la cadena conjugada. Como un derivado intermedio entre el EDOT y el EDTT, Roncali y colaboradores describieron el compuesto **51** (Figura 13).⁷⁵ Este monómero pudo ser eficientemente polimerizado para dar lugar a un polímero con propiedades intermedias entre las del PEDTT y las del PEDOT. Una propiedad particularmente interesante de este compuesto es la diferente reactividad de las posiciones 2 y 5 del anillo, debido a la diferencia de densidad electrónica entre dichas posiciones, posibilitando así la realización de sustituciones regioselectivas.

1.1.3- Polímeros de bajo gap.

Dentro del campo de los polímeros conjugado semiconductores, los polímeros de bajo gap son particularmente interesantes debido a su gran capacidad de absorción de luz solar (visible e infrarrojo cercano), su elevada conductividad intrínseca en estado neutro y su transparencia en estado dopado. Estas propiedades han posibilitado que los polímeros de bajo gap sean objeto de un gran interés para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos, transistores con efecto campo o dispositivos electrocrómicos.⁷⁶

1.1.3.1- El gap electrónico en polímeros conjugados.

Las propiedades ópticas y electrónicas de los polímeros π -conjugados son debidas al limitado número de estados energéticos próximos al orbital ocupado de mayor energía (HOMO) y al orbital desocupado de menor energía (LUMO). De acuerdo con la teoría de bandas, la banda ocupada de mayor energía se origina a partir del HOMO de cada unidad monomérica y se conoce como banda de valencia mientras que la correspondiente banda desocupada de menor energía se origina a partir del LUMO de las unidades monoméricas y se conoce como banda de

75. P. Blanchard, A. Cappon, E. Levillain, Y. Nicolas, P. Frère, J. Roncali, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 607.

76. (a) M. M. Wienk, M. G. R. Turbiez, M. P. Struijk, M. Fonrodona, R. A. J. Janssen, *Appl. Phys. Lett.*, **2006**, 88, 153511; (b) E. J. Meijer, D. M. De Leeuw, S. Setayesh, E. Van Veenendaal, B. -H. Huisman, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, U. Scherf, T. M. Klapwijk, *Nat. Mater.*, **2003**, 2, 678; (c) C. J. Du Bois, F. Larmart, D. J. Irvin, J. R. Reynolds, *Synth. Met.*, **2001**, 119, 321.

conducción. La evolución de las bandas en los polímeros conjugados durante su crecimiento mediante la incorporación de sucesivos monómeros se representa en la Figura 14. El gap electrónico (E_g) del polímero depende de la separación (ΔE) entre los niveles de energía HOMO y LUMO del monómero inicial y de la anchura de banda, que es función de la hibridación de los niveles de los monómeros en el polímero.

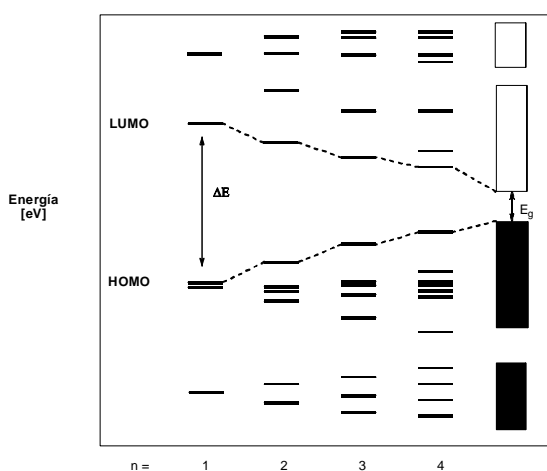


Figura 14. Formación de bandas durante la polimerización de un monómero conjugado para generar un polímero π -conjugado.

Por otra parte, ΔE (HOMO-LUMO) depende de varios factores estructurales: longitud de cadena, alternancia en la longitud de enlace, planaridad, presencia de dadores o de aceptores de electrones y de la energía de resonancia estabilizadora de anillos aromáticos. Por tanto, considerando todos estos factores es posible modular el gap final de los sistemas π -conjugados con el fin de obtener polímeros de bajo gap ($E_g < 1.8$ eV) y para ello se han desarrollado una serie de aproximaciones sintéticas. Una de ellas consiste en la introducción de espaciadores vinileno entre unidades aromáticas para reducir el ángulo de torsión y con ello el gap final del

polímero conjugado.⁷⁷ Otra aproximación se basa en el control de la regioregularidad de politiofenos, lo que ha permitido para el caso de poli(3-alcoxitiofenos) regioregulares alcanzar valores de E_g del orden de 1.4 eV.⁷⁸ Junto con estas dos rutas relativamente específicas se han desarrollado otras dos estrategias más generales para la obtención de polímeros con bajo gap electrónico, una basada en la búsqueda de sistemas de tipo quinoide en el estado fundamental y otra consistente en la síntesis de sistemas dador-aceptor. Estas dos últimas aproximaciones se revisan en mayor detalle en las siguientes secciones.

1.1.3.2- Minimización de la alternancia de longitudes de enlace para la reducción del gap electrónico. Derivados de poli(isotioftaleno) (PITN) y sistemas análogos.

Una de las razones del relativamente elevado gap electrónico del politiofeno (ca. 2 eV) (**52**) es la pequeña contribución de la estructura quinoide (**52b**) al estado fundamental del polímero, lo que resulta en un elevado carácter de enlace sencillo de los enlaces tiofeno-tiofeno que produce, por tanto, una gran alternancia de longitudes de enlace (Figura 15). En el caso del poli(isotioftaleno) (PITN), al pasar del estado aromático (**53a**) al estado quinoide (**53b**) la pérdida de aromaticidad es menor que al pasar de **52a** a **52b** en el politiofeno, dado que el anillo aromático fusionado del PITN gana aromaticidad en la estructura quinoide (Figura 15). Si se tienen en cuenta las energías de resonancia del benceno (1.56 eV) y del tiofeno (1.26 eV), es razonable que el anillo bencénico tenga una mayor tendencia a permanecer aromático en detrimento del anillo de tiofeno. Esto hace que el gap electrónico del PITN sea del orden de 1 eV, es decir aproximadamente la mitad que el del politiofeno.

77. (a) R. Berridge, P. J. Skabara, C. Pozo-Gonzalo, A. Kanibolotsky, J. Lohr, J. McDouall, E. J. L. McInnes, J. Wolowska, C. Winder, N. S. Sariciftci, R. W. Harrington, W. Clegg, *J. Phys. Chem. B*, **2006**, *110*, 3140; (b) A. Henckens, K. Colladet, S. Fourier, T. J. Cleij, L. Lutsen, J. Gelan, D. Vanderzande, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 19; (c) A. Henckens, M. Knipper, I. Polec, J. Manca, L. Lutsen, D. Vanderzande, *Thin Solid Films*, **2004**, *451-452*, 572; (d) A. P. Smith, R. R. Smith, B. E. Taylor, M. F. Durstock, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4687; (e) I. T. Kim, R. L. Elsenbaumer, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 6407.

78. E. E. Sheina, S. M. Khersonsky, E. G. Jones, R. D. McCullough, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 3317.

Con el fin de modular las propiedades del PITN, se han preparado nuevos derivados funcionalizados de este polímero (Figura 16). Los más simples, **54a**⁷⁹ y **54b**,⁸⁰ incorporan un grupo metilo y un grupo *terc*-butilo respectivamente en el anillo bencénico. Para el derivado **54a** se encontró un valor de E_g de 1.13 eV mientras que para el compuesto **54b**, preparado por dos grupos de manera independiente, se observaron valores de E_g en torno a 1.2-1.4 eV.

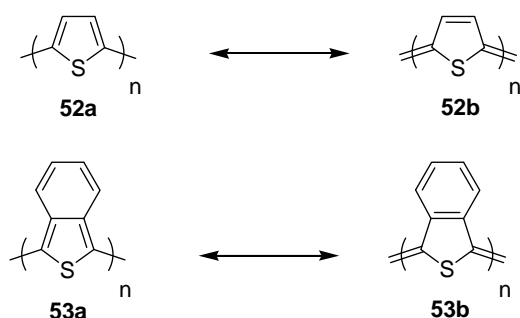


Figura 15. Estructura aromáticas (**52a**, **53a**) y quinoides (**52b**, **53b**) del politiofeno (**52**) y del poli(isotionafteno) (**53**).

Otros tres derivados de PITN, en esta ocasión incorporando grupos alcoxi (**54c** y **54d**) y un grupo NO₂ (**54e**) se sintetizaron por Hagan y colaboradores.⁸¹ Estos polímeros se obtuvieron mediante el método descrito por Vanderzande⁸² y presentaron unos valores de E_g de 0.9, 0.75-1.0 y 1.0 eV respectivamente.

79. G. King, S. J. Higgins, *J. Mater. Chem.*, **1995**, 5, 447.

80. (a) S. J. Burbridge, H. Page, A. Drury, A. P. Davey, J. Callaghan, W. Blau, *J. Mod. Opt.*, **1994**, 41, 1217; (b) S. J. Burbridge, H. Page, A. Drury, A. P. Davey, J. Callaghan, W. Blau, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. B Nonlin. Opt.*, **1995**, 10, 139; (c) H. Paulussen, D. Vanderzande, J. Gelan, *Synth. Met.*, **1991**, 84, 415; (d) B. Ottenbourgs, H. Paulussen, P. Adriansens, D. Vanderzande, J. Gelan, *Synth. Met.*, **1997**, 89, 95.

81. A. J. Hagan, S. C. Moratti, I. C. Sage, *Synth. Met.*, **2001**, 119, 147.

82. (a) R. van Asselt, I. Hoogmartens, D. Vanderzande, J. Gelan, P. Froehling, M. Aussems, O. Aagaard, R. Schellekens, *Synth. Met.*, **1995**, 74, 65; (b) R. van Asselt, D. Vanderzande, J. Gelan, P. Froehling, O. Aagaard, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1996**, 34, 1553.

Más recientemente, Loi *et al.* publicaron la obtención de derivados análogos de PITN sustituidos con dos grupos alcoxi **55a** o alquilmercapto **55b** (Figura 16).⁸³ Los polímeros resultantes presentaron una buena solubilidad en los disolventes orgánicos habituales y unos valores de E_g de 1.22 eV para **55a** y de 1.16 eV para **55b**.

En un intento de sintetizar un derivado de PITN con mayor resistencia a la oxidación atmosférica, se preparó el derivado tetrafluorado **56a**.⁸⁴ Este polímero, con una buena solubilidad en los disolventes orgánicos comunes, presentó un valor de E_g de 2.1 eV. Por tanto, un valor significativamente superior al valor del PITN, que fue atribuido a los efectos electrónicos provocados por los átomos de flúor así como a un aumento en el impedimento estérico.

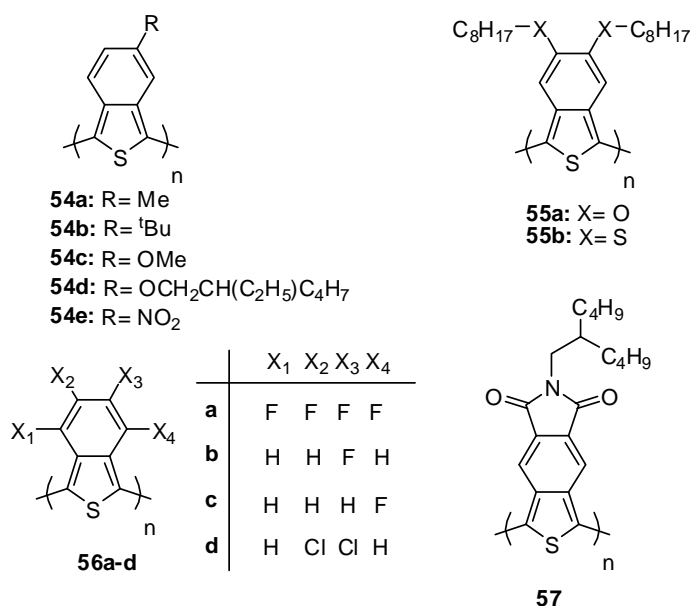


Figura 16. Derivados funcionalizados de PITN.

83. (a) I. Polec, A. Henckens, L. Goris, M. Nicolas, M. A. Loi, P. Adriansens, L. Lutsen, J. V. Manca, D. Vanderzande, N. S. Sariciftci, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2003**, *41*, 1034 ; (b) L. Goris, M. A. Loi, A. Cravino, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, I. Polec, L. Lutsen, E. Andries, J. Manca, L. De Schepper, D. Vanderzande, *Synth. Met.*, **2003**, *138*, 249.

84. M. J. Swann, G. Brooke, D. Bloor, J. Maher, *Synth. Met.*, **1993**, *55*, 281.

Higgins y colaboradores también prepararon una serie de derivados de PITN halogenados (**56b-d**) (Figura 16).^{79,85} Para los derivados sustituidos en las posiciones 5 ó 6 del anillo, (**56b** y **56d**) no se observaron cambios significativos en el potencial de oxidación, aunque sí se obtuvieron materiales más fácilmente reducibles. A pesar de esto, el valor final de E_g no se modificó significativamente (ca. 0.95 V), probablemente debido a que los orbitales involucrados en la reducción tienen escasa participación en las transiciones $\pi-\pi^*$ asociadas con E_g .⁷⁹ Para el derivado sustituido en la posición 4 del anillo (**56c**), se observó un color no habitual en la forma neutra así como ondas redox marcadamente asimétricas. Este comportamiento fue atribuido a un aumento en el ángulo de torsión entre unidades consecutivas, aunque el valor exacto de E_g no fue determinado.

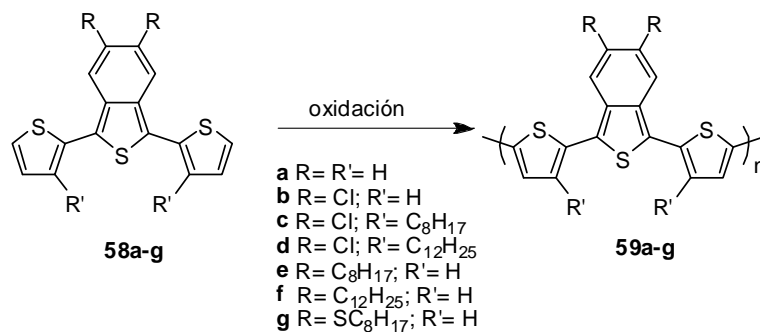
Con la idea de modificar los valores de los niveles HOMO y LUMO, Meng y Wudl sintetizaron el derivado **57** (Figura 16), con la particularidad de que presenta una unidad de dicarboximida aceptora de electrones.⁸⁶ Este polímero, preparado por oxidación del correspondiente monómero con FeCl_3 presentó una buena solubilidad en cloroformo así como elevados pesos moleculares ($M_w = \text{ca. } 88000$). El valor de E_g determinado a partir del espectro de absorción en estado sólido fue de 1.24 eV, valor similar a los 1.29 eV obtenidos a partir de datos electroquímicos. Aunque el valor obtenido es similar al del PITN, los valores de energía del HOMO y del LUMO se desplazaron del modo esperado considerando la presencia de grupos electroaceptores. Para **57**, se obtuvo un potencial de oxidación más elevado que el del PITN pero también un polímero más fácilmente reducible, lo que se traduce en un aumento de la estabilidad.

Además de los sistemas homopoliméricos anteriormente comentados, también se han preparado una gran variedad de copolímeros a partir de isotiofteno. La estrategia más utilizada consiste en incorporar dos unidades de tiofeno al anillo de isotiofteno central para posteriormente, mediante polimerización oxidativa, obtener el copolímero deseado.

85. C. L. Jones, S. J. Higgins, P. A. Christensen, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 758.

86. H. Meng, F. Wudl, *Macromolecules*, **2001**, 34, 1810.

En 1992 se publicó el ejemplo más sencillo de esta aproximación, el trímero tiofeno-isotiofeno-tiofeno **58a**⁸⁷, y posteriormente se han sintetizado otros derivados funcionalizados (**58b-g**)⁸⁸ (Esquema 7). Estos monómeros fueron posteriormente polimerizados mediante oxidación con FeCl₃ para dar lugar a los correspondientes polímeros **59b-g**. Aunque para el polímero **59b** no fue posible determinar el valor de E_g debido a su baja solubilidad, los polímeros **59e-g** presentaron buena solubilidad en cloroformo, diclorometano y THF y valores de E_g (1.41-1.50 eV) menores que el derivado **59a** sin funcionalizar (1.58-1.77 eV).



Esquema 7. Síntesis de copolímeros derivados de isotiofeno.

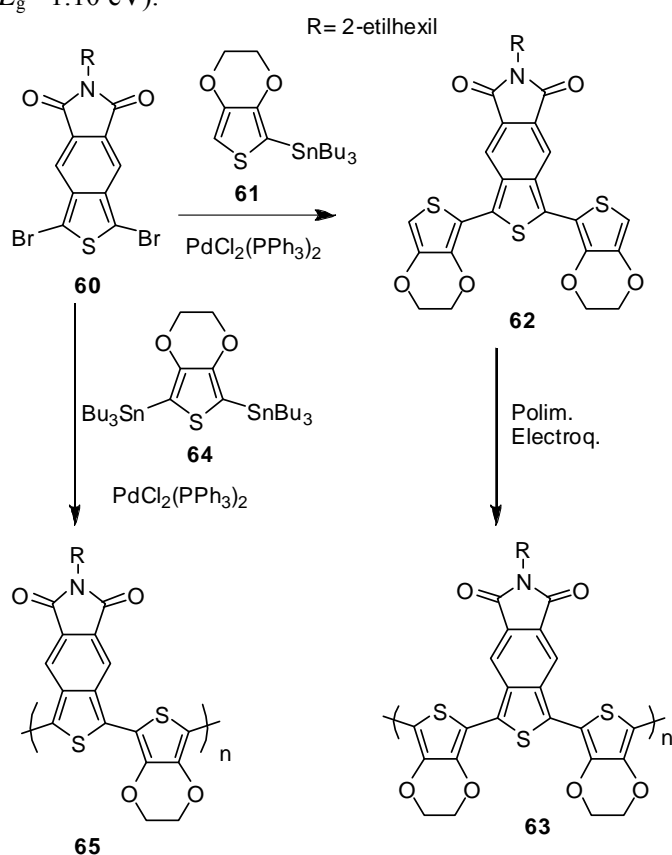
Empleando otra aproximación diferente, Wudl *et al.* prepararon un nuevo copolímero que contenía isotiofeno (Esquema 8).⁸⁹ En esta ocasión el monómero **62** fue preparado mediante acoplamiento de Stille para dar lugar a una unidad de isotiofeno situada entre dos anillos de EDOT dadores de electrones. El correspondiente polímero **63** fue preparado mediante polimerización

87. (a) D. Lorcy, M. P. Cava, *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, 562; (b) P. Bäuerle, G. Götz, P. Emerle, H. Port, *Adv. Mater.*, **1992**, *4*, 564; (c) I. Hoogmartens, P. Adriansens, R. Carleer, D. Vanderzande, H. Martens, J. Gelan, *Synth. Met.*, **1992**, *51*, 219; (d) S. Musmanni, J. P. Ferraris, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1993**, 172.

88. (a) E. Staes, D. Vangeneugden, L. J. Nagels, D. Vanderzande, J. Gelan, *Electroanalysis*, **1999**, *11*, 65; (b) D. Vangeneugden, R. Kiebooms, P. Adriansens, D. Vanderzande, J. Gelan, *Acta Polym.*, **1998**, *49*, 687; (c) D. Vangeneugden, R. Kiebooms, D. Vanderzande, J. Gelan, *Synth. Met.*, **1999**, *101*, 120; (d) S. E. Shaheen, D. Vangeneugden, R. Kiebooms, D. Vanderzande, T. Fromherz, F. Padinger, C. Brabec, N. S. Sariciftci, *Synth. Met.*, **2001**, *121*, 1583.

89. G. Sonmez, H. Meng, F. Wudl, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4923.

electroquímica y presentó un valor de E_g , calculado mediante métodos ópticos, de 1.10 eV, que se correspondía con el valor obtenido a partir de métodos electroquímicos. Con el fin de obtener un polímero soluble y procesable, nuevamente Wudl y colaboradores prepararon el copolímero **65**⁹⁰ mediante acoplamiento de Stille. El espectro de absorción del polímero en estado sólido mostró un comienzo de la absorción a 1240 nm ($E_g = 1.0$ eV) mientras que el valor de E_g determinado de manera electroquímica fue muy similar al obtenido para el polímero **63** ($E_g = 1.10$ eV).



Esquema 8. Síntesis de copolímeros derivados de isotiofteno.

90. (a) H. Meng, D. Tucker, S. Chaffins, Y. Chen, R. Helgeson, B. Dunn, F. Wudl, *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 146; (b) A. Cravino, M. A. Loi, M. C. Scharber, C. Winder, H. Neugebauer, P. Denk, H. Meng, Y. Chen, F. Wudl, N. S. Sariciftci, *Synth. Met.*, **2003**, *137*, 1435.

Además del PITN y de sus derivados funcionalizados han surgido nuevos polímeros análogos con una elevada contribución de la estructura quinoide en el estado fundamental, como derivados de poli(dialquiltienopirazina) (**66**)⁹¹ o de poli(tienotiofeno) (**67-69**)⁹² (Figura 17) y que poseen interesantes propiedades optoelectrónicas.

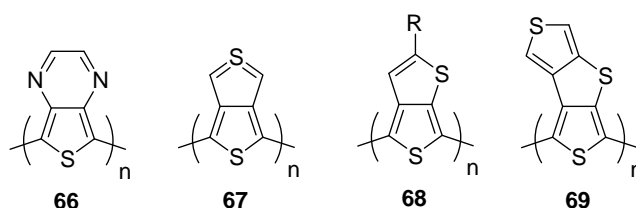


Figura 17. Análogos de PITN con heterociclos fusionados.

1.1.3.3- Empleo de sistemas dador-aceptor para la reducción del gap electrónico.

Además de la ya mencionada minimización de la alternancia de longitudes de enlace, la interacción entre un fragmento dador de electrones (D) y uno aceptor (A) se ha mostrado también como una estrategia eficaz para aumentar el carácter doble de los enlaces entre unidades aromáticas consecutivas en polímeros π -conjugados, ya que estas unidades electroactivas pueden acomodar las cargas asociadas con el mesomerismo aromático \leftrightarrow quinoide ($D-A \leftrightarrow D^+=A^-$). De esta forma, la obtención de polímeros conjugados con una secuencia alternada de unidades dadoras yceptoras en la cadena principal conduce a una disminución del gap electrónico. Tal y como se ha demostrado mediante cálculos de orbitales moleculares, si los niveles HOMO del dador y LUMO del aceptor están próximos en energía, la

91. M. Pomerantz, B. Charloner-Gill, L. O. Harding, J. J. Tseng, W. J. Pomerantz, *Synth. Met.*, **1993**, 55-57, 960.

92. (a) C. Arbizzani, M. Catellani, M. G. Cerroni, M. Mastragostoni, *Synth. Met.*, **1997**, 84, 249; (b) M. Pomerantz, G. Xiaormin, *Synth. Met.*, **1997**, 84, 243; (c) S. Inaoka, D. M. Clooard, *Synth. Met.*, **1997**, 84, 193.

estructura de bandas resultante muestra un gap electrónico bajo, tal y como se muestra en la Figura 18.⁹³

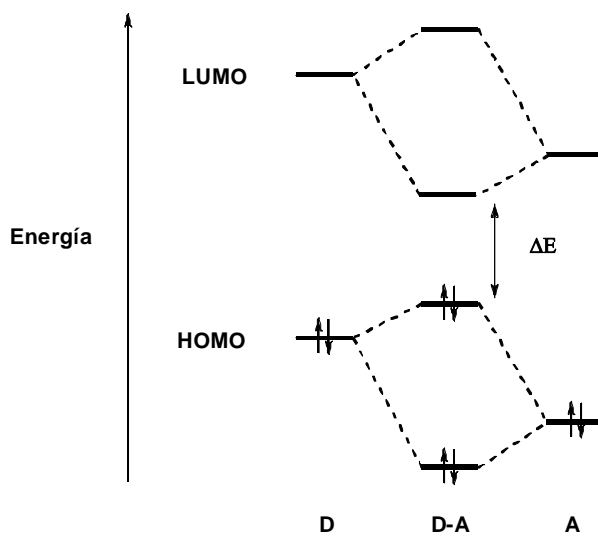


Figura 18. Interacción entre los orbitales moleculares de unidades dadoras (D) y aceptoras (A) para dar lugar a monómeros D-A con una baja diferencia de energía HOMO-LUMO.

Una estrategia general para el desarrollo de este tipo de sistemas consiste en la utilización de una unidad deficiente en electrones como parte central y dos unidades de tiofeno dadoras de electrones en los extremos, constituyendo un trímero precursor del polímero. Típicas unidades deficientes de electrones son el benzotiadiazol y el benzobistiadiazol, empleadas inicialmente por Yamashita y colaboradores para la síntesis de los polímeros **70a** y **72** (Figura 19).⁹⁴ Estos dos polímeros, obtenidos mediante polimerización electroquímica presentaron valores de E_g de 1.1-1.2 eV para **70a** y por debajo de 0.5 eV para **72**. El valor exacto para

93. G. Brocks, A. Tol, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 1838.

94. M. Karikomi, C. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 6791.

72 no pudo ser determinado debido a la interferencia en la absorción que produce el electrodo de ITO.

Posteriormente, Akoudad y Roncali publicaron la síntesis y estudio del derivado **71**⁹⁵ (Figura 19). El espectro de absorción de este polímero en estado sólido presentaba un máximo de absorción a 665 nm y un valor de E_g de 1.30 eV. Sorprendentemente, a pesar de la sustitución de tiofeno por EDOT, se produce un incremento en el gap de 0.1-0.2 eV respecto a **70a**, probablemente debido a factores estéricos. Posteriormente, en un trabajo del grupo de Janssen, se publicaba la síntesis de nuevos derivados solubles del tipo de **70a** incorporando cadenas alquílicas sobre los tiofenos (**70b** y **70c**)⁹⁶ (Figura 19). Aunque las cadenas alquílicas permiten obtener derivados solubles, su presencia produce efectos estéricos que resultan en un aumento de E_g , obteniéndose un valor de 2.01 eV para **70b** y de 1.96 eV para **70c**.

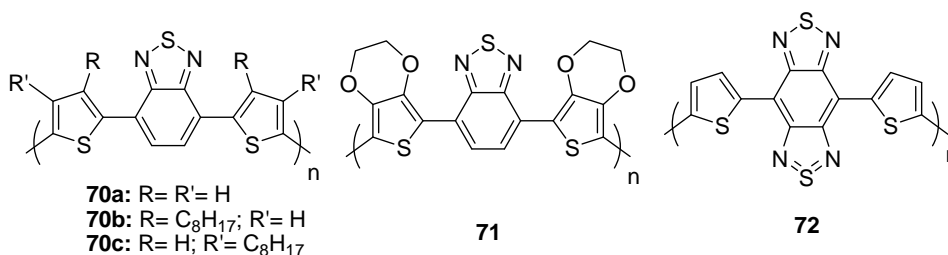


Figura 19. Polímeros de bajo gap basados en benzotriazol.

Mediante una aproximación similar, se han incorporado unidades de quinoxalina en la unidad central del monómero precursor del correspondiente polímero de bajo gap. El polímero **73a**⁹⁷ (Figura 20) presentó un valor de E_g de 1.4 eV, ligeramente superior a su análogo de benzotriazol **70a**, pero consistente con la diferente capacidad electroaceptora de la unidad central. La incorporación de

95. S. Akoudad, J. Roncali, *Synth. Met.*, **1999**, 101, 149.

96. M. Jayakannan, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **2002**, 40, 2360.

97. C. S. Kitamura, S. Tanaka, Y. Yamashita, *Chem. Mater.*, **1996**, 8, 570.

cadenas hexílicas para dar lugar al derivado **73b** no permitió obtener derivados solubles por lo que el efecto de las mismas sobre E_g no fue estudiado.

Posteriormente, Azenbacher y colaboradores dieron a conocer la capacidad de los polímeros **74a** y **74b** como sensores para el reconocimiento de aniones (Figura 20).⁹⁸ Aunque podría esperarse una reducción en E_g debido a la presencia de las unidades de EDOT, los valores obtenidos para ambos polímeros (**74a** y **74b**) fueron aproximadamente de 1.4 eV, por tanto prácticamente iguales al de **73a**. Este resultado fue atribuido a la presencia de los grupos pirrol electrodeficientes en la unidad central de quinoxalina, que contrarrestan el efecto de los anillos de EDOT.

Nuevamente, mediante la incorporación de EDOT en los extremos de la unidad repetitiva, se pudo obtener el polímero **75** (Figura 20).⁹⁹ En esta ocasión, la incorporación de EDOT en el sistema produjo una reducción efectiva de E_g , dando un valor final de 1.2 eV, similar al obtenido para **74a**.

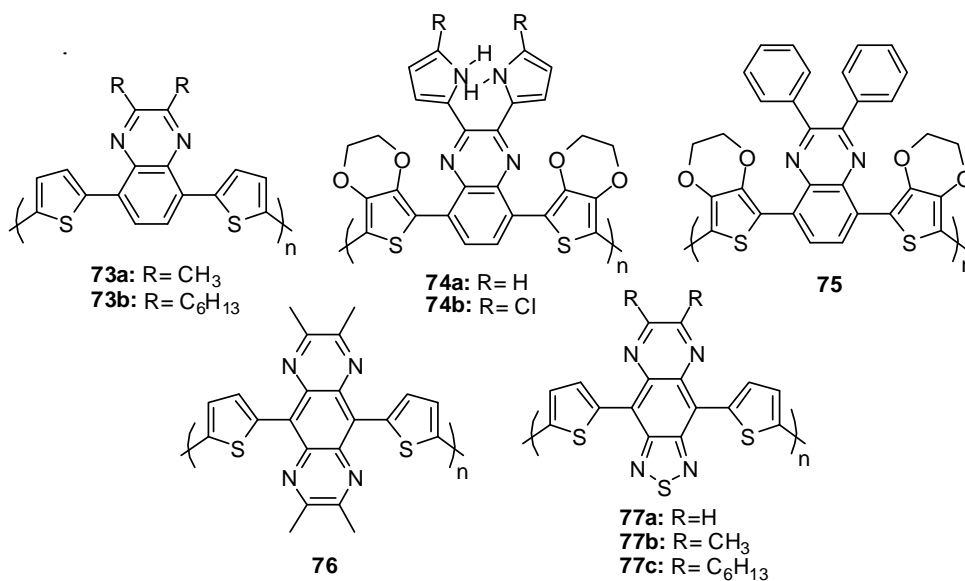


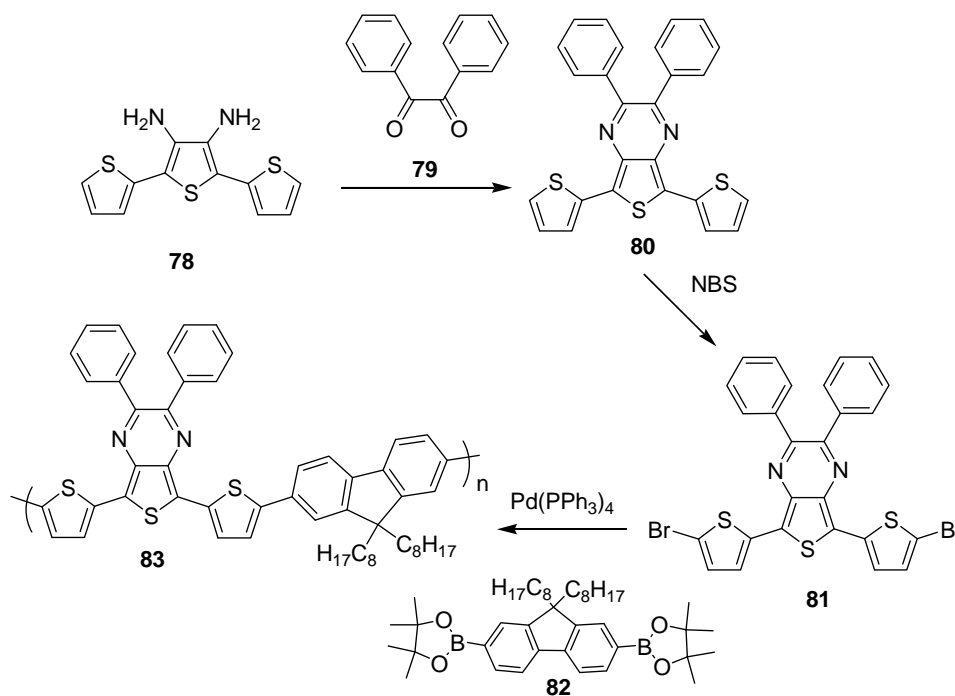
Figura 20. Polímeros de bajo gap basados en quinoxalina.

98. (a) P. Azenbacher, K. Jursikoun, D. Aldakov, M. Márquez, R. Pohl, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 11163; (b) A. Dmitry, P. Azenbacher, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 4752.

99. C. J. Du Bois, F. Larmat, D. J. Irvin, J. R. Reynolds, *Synth. Met.*, **2001**, 119, 321.

Yamashita y colaboradores también dieron a conocer los derivados **76** y **77a-c** (Figura 20), en los que se extiende la unidad de quinoxalina.⁹⁴ Para el polímero **76** la incorporación de un anillo de pirazina adicional permite reducir E_g hasta un valor de 0.9 eV en comparación con el valor de 1.4 eV obtenido previamente para **73a**. Como era de esperar, una reducción aún mayor se consigue con los derivados **77a-c**, para los que se obtienen valores de 0.7 eV.

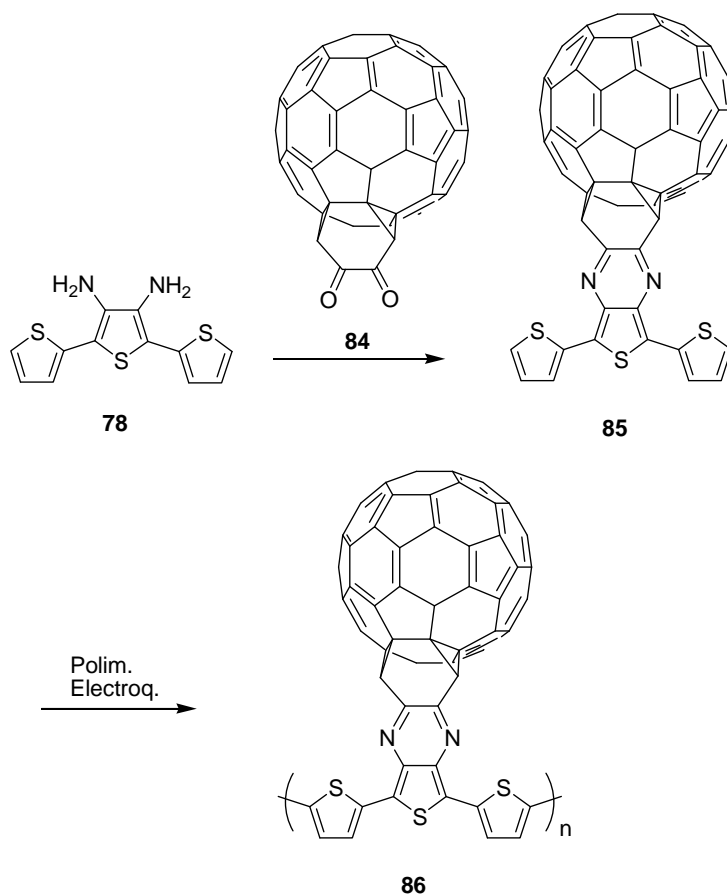
Más recientemente, Inganäs y colaboradores prepararon el copolímero **83**, basado en unidades de tienopirazina para su aplicación en células solares (Esquema 9).¹⁰⁰ El polímero fue sintetizado mediante acoplamientos de Suzuki entre el comonómero de fluoreno **82** y el de tertiofeno-pirazina **81**. El material resultante fue ligeramente soluble en cloroformo y de la fracción soluble (5%) se pudo determinar un valor de E_g de 1.46 eV.



Esquema 9.

100. F. Zhang, E. Perzon, X. Wang, W. Mammo, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Adv. Func. Mater.*, **2005**, 15, 745.

También recientemente, en un trabajo del grupo de Wudl se daba a conocer el polímero **86**, basado en una unidad de tienopirazina que incorporaba una molécula de [60]fullereno en el anillo central (Esquema 10).¹⁰¹ A partir de una reacción de condensación entre el diaminotertiofeno **78** y el derivado [60]fullereno-dicetona **84** se obtuvo el monómero **85**, que fue electropolimerizado sobre electrodos de platino y de ITO para dar lugar a películas del polímero **86**. Los valores de E_g calculados de tres formas distintas, mediante voltamperometría cíclica, voltamperometría diferencial de impulsos y espectroscopía de absorción, fueron respectivamente de 0.21 eV, 0.18 eV y 0.30 eV.



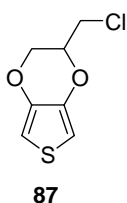
Esquema 10.

101. G. Sonmez, C. Shen, Y. Rubin, F. Wudl, *Adv. Mater.*, **2005**, *17*, 897.

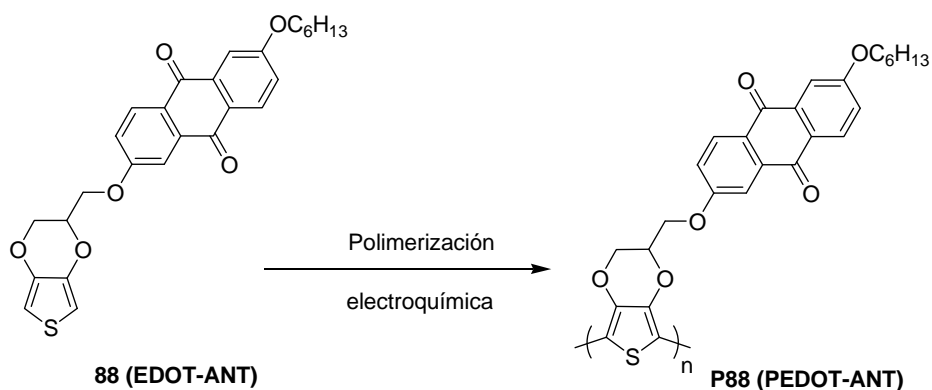
1.2- Plan de trabajo

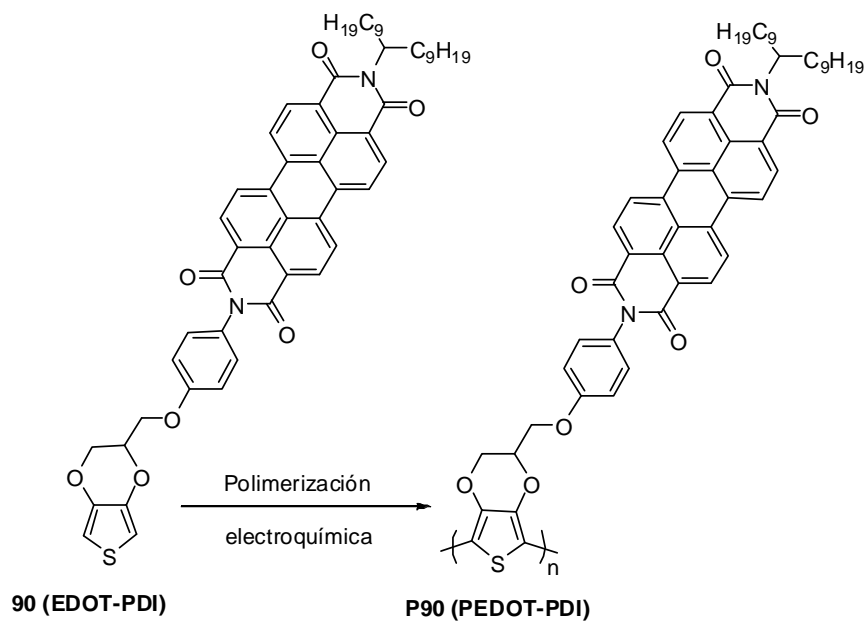
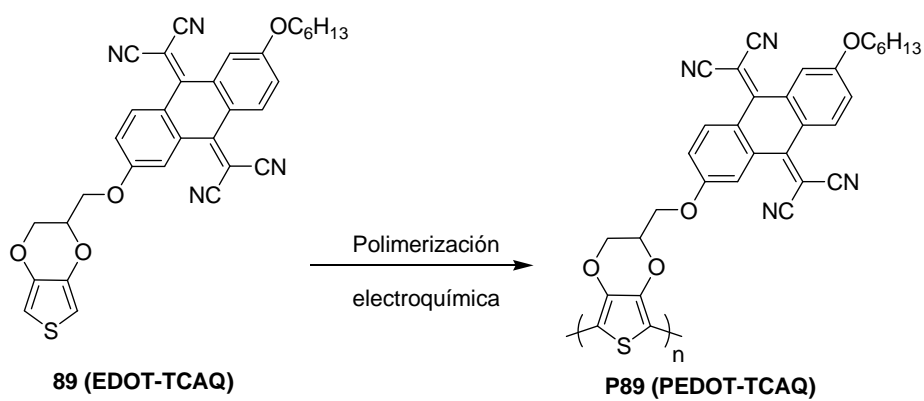


En el presente Capítulo se aborda la obtención de derivados funcionalizados de 3,4-etilendioxitiofeno EDOT que permitan la posterior introducción de unidades de interés. Así, se presenta la síntesis de un nuevo derivado de EDOT, el clorometil-EDOT (**87**), que puede ser utilizado como un versátil sintón para la síntesis de distintos derivados de EDOT y PEDOT funcionalizados.

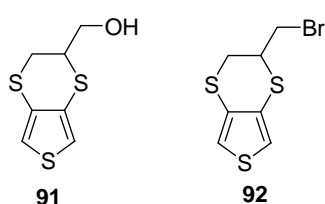


A partir del clorometil-EDOT **87**, se prepararán una serie de monómeros de EDOT funcionalizados con unidades aceptoras de electrones derivadas de 9,10-antraquinona (ANT) (**88**, **EDOT-ANT**), 11,11,12,12-tetraciano-9,10-antraquinodimetano (TCAQ) (**89**, **EDOT-TCAQ**) y perilenodiimida (PDI) (**90**, **EDOT-PDI**). Estos monómeros serán polimerizados electroquímicamente para dar lugar a los correspondientes derivados de PEDOT (**P88-P90**), conteniendo grupos electroaceptores como sustituyentes laterales, cuyas propiedades electrónicas y ópticas se discutirán en este Capítulo.

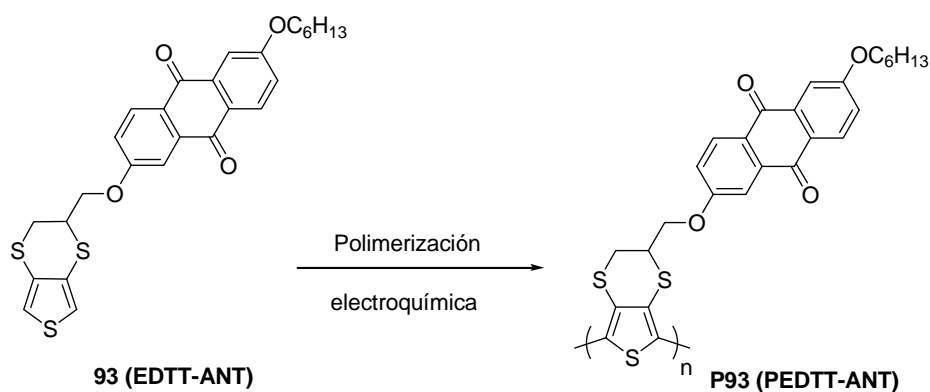




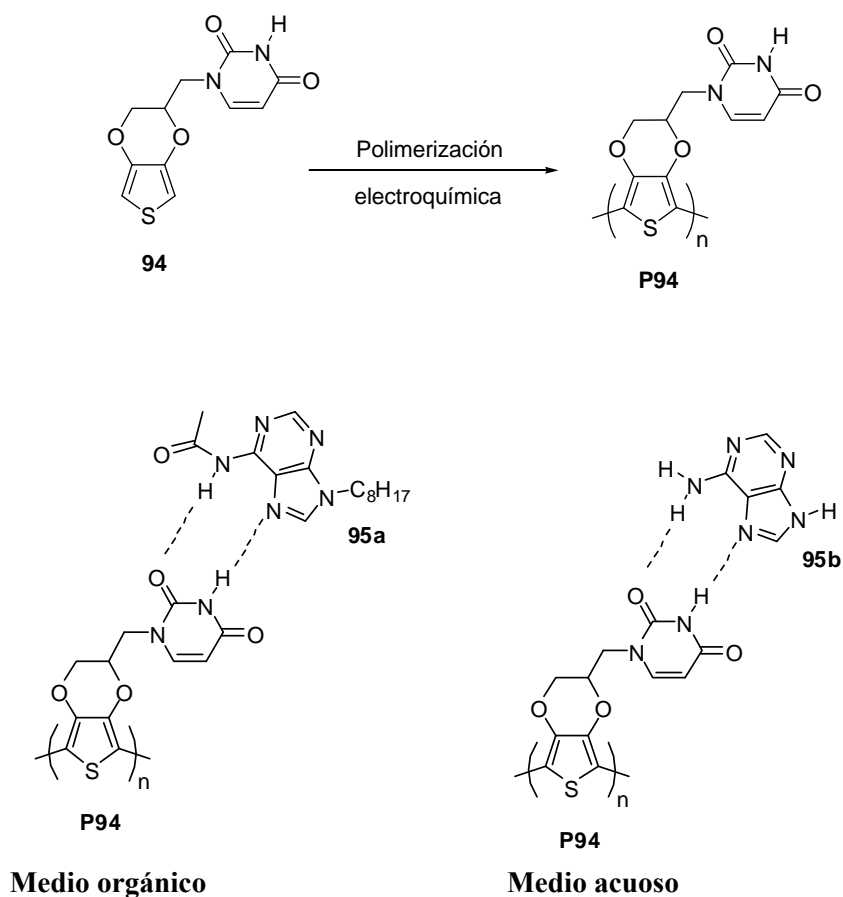
A su vez, se profundizará en la poco estudiada química del 3,4-etilenditiatiofeno (EDTT), y se presentan dos nuevos derivados funcionalizados de EDTT, el hidroximetil-EDTT **91** y el bromometil-EDTT **92**, que han servido como sintones para la obtención de nuevos derivados funcionalizados y polimerizables de EDTT.



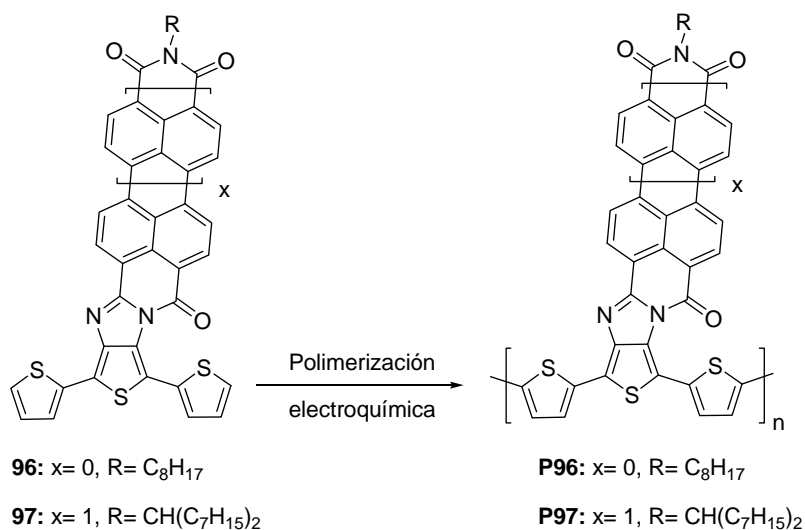
Como ejemplo, se sintetizará el derivado de EDTT **93**, funcionalizado con una unidad de 9,10-antraquinona a partir del bromometil-EDTT **92**. Las propiedades ópticas y electrónicas de este monómero (**93**) y de su correspondiente polímero electrogenerado (**P93**) serán comparadas con las de sus derivados análogos de EDOT **88** y de PEDOT **P88**.



También se investigará la aplicabilidad del PEDOT como material para sensores, siguiendo la estrategia de generar derivados de PEDOT sustituidos con distintas unidades funcionales. A partir del clorometil-EDOT **87**, se sintetizará un nuevo derivado de EDOT funcionalizado con una unidad de uracilo. Este nuevo monómero de EDOT-uracilo **94** será polimerizado electroquímicamente para dar lugar a su correspondiente polímero **P94**. La interacción mediante enlace de hidrógeno entre electrodos modificados con este nuevo derivado de PEDOT y la adenina, su base nucleica complementaria, será estudiada tanto en medio orgánico como en medio acuoso.



A diferencia de los materiales presentados anteriormente, en los cuales las unidades aceptoras no presentan conjugación directa con los anillos de tiofeno, se sintetizarán dos monómeros constituidos por un oligómero de tertiofeno directamente conjugado con unidades de naftaleno (**96**) y de perileno (**97**). Estos sistemas dador-aceptor serán polimerizados electroquímicamente para dar lugar a los derivados funcionalizados de politiofeno de bajo gap **P96** y **P97**, cuyas propiedades serán estudiadas en profundidad.



1.3- Discusión de resultados



1.3.1- Síntesis y estudio electroquímico de derivados de PEDOT.

1.3.1.1- Derivados de PEDOT dador-aceptor.

Como ya se ha mencionado en los antecedentes de este Capítulo, el PEDOT presenta una serie de propiedades como alta conductividad, bajo gap y excelente estabilidad que lo hacen útil para un gran número de aplicaciones. Por tanto, la obtención de nuevos derivados de EDOT que permitan la síntesis de sistemas π -conjugados con nuevas propiedades, ha generado un enorme interés en los últimos años, pese a lo cual el número de derivados funcionalizados de EDOT es todavía muy escaso. Por otro lado, los sistemas dador-aceptor han sido objeto de numerosos estudios por ser materiales de interés para su incorporación en dispositivos optoelectrónicos. Con la finalidad de combinar las excelentes propiedades del PEDOT con las aplicaciones de los sistemas dador-aceptor, se han preparado una serie de derivados de EDOT funcionalizados con unidades aceptoras de electrones. Finalmente, los monómeros han sido polimerizados electroquímicamente para generar nuevos derivados de PEDOT con interesantes propiedades electroquímicas.

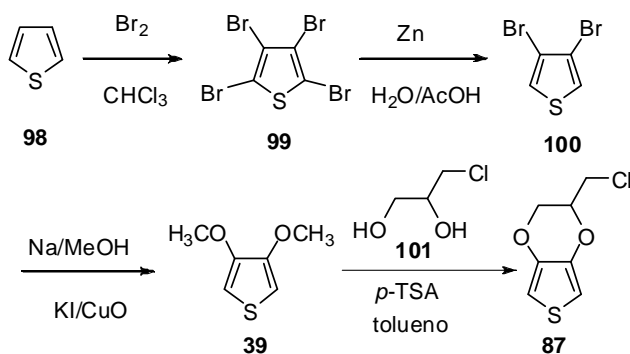
1.3.1.1.1- Síntesis de derivados funcionalizados de EDOT con unidades aceptoras de electrones.

Para la obtención de derivados funcionalizados de EDOT, es necesario dotar a la molécula de grupos funcionales con la reactividad adecuada para la posterior unión de unidades de interés. Como ya se ha mencionado en los antecedentes, la introducción de estos grupos en el puente etilendioxi permite conservar las excelentes propiedades del PEDOT. Así, de entre las distintas alternativas se ha optado por introducir en la estructura de EDOT un átomo de cloro, dada la buena reactividad de estos grupos funcionales en reacciones de sustitución nucleófila. La ruta sintética seguida para obtener el clorometil-EDOT **87** se detalla en el Esquema 11. La bromación del tiofeno **98** en todas las posiciones, mediante su tratamiento con bromo en cloroformo permite obtener el tetrabromotiofeno **99**,¹⁰² que puede

102. B. M. W. Langeveld-Voss, R. A. J. Janssen, E. W. Meier, *J. Mol. Struct.*, **2000**, 521, 285.

ser deshalogenado selectivamente en sus posiciones α haciéndolo reaccionar con Zn en una mezcla de ácido acético/agua para dar lugar al 3,4-dibromotiofeno (**100**).¹⁰³

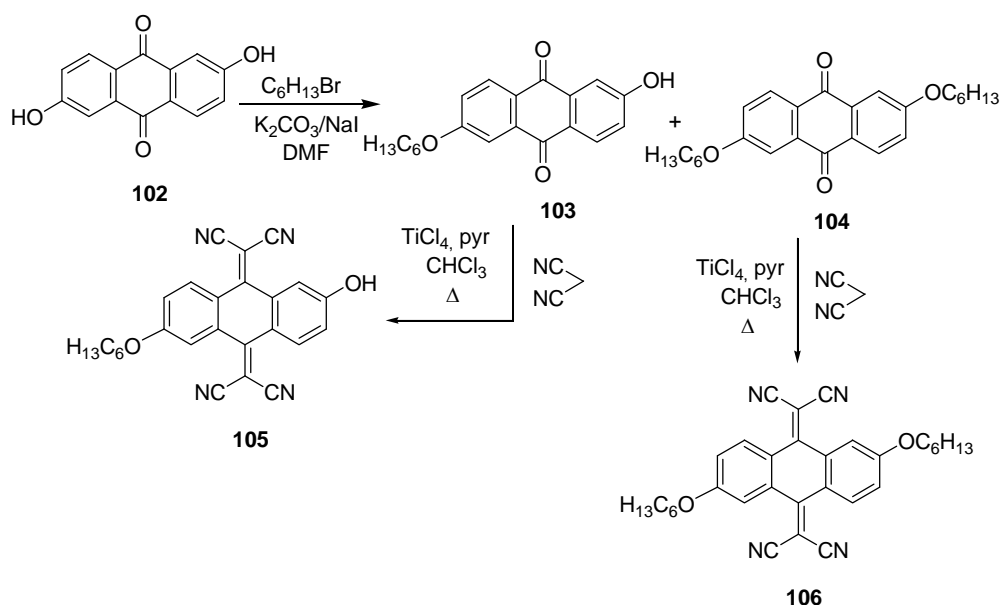
Posteriormente, los átomos de bromo del 3,4-dibromotiofeno (**100**) fueron reemplazados por grupos metoxi en un medio metóxido sódico/metanol y en presencia de yoduro potásico y óxido de cobre, para dar lugar al 3,4-dimetoxitiofeno (**38**).¹⁰² Como ya se ha mencionado, este compuesto es un versátil sintón para la obtención de una gran variedad de derivados de EDOT mediante reacciones de transesterificación.⁶⁴ Así, el 3,4-dimetoxitiofeno (**38**) fue tratado con 3-cloro-1,2-propanodiol (**101**), empleando tolueno como disolvente y ácido *p*-toluensulfónico como catalizador, para obtener el derivado de clorometil-EDOT **87** con un rendimiento del 62%. Una vez obtenido el derivado **87**, se procedió a la síntesis de unidades aceptoras con una funcionalidad complementaria que permitiese su enlace a **87** mediante sustitución nucleófila. Para ello se prepararon derivados de 9,10-antraquinona (ANT) (**103**), 11,11,12,12-tetraciano-9,10-antraquino-dimetano (TCAQ) (**105**) y perilenodiimida (PDI) (**114**) con grupos fenol que permitan su unión covalente con el clorometil-EDOT **87** mediante reacciones de eterificación de Williamson.



Esquema 11. Síntesis de clorometil-EDOT **87**.

103. S. Gronowitz, *Acta Chem. Scand.*, **1959**, 5, 1045.

El derivado funcionalizado de antraquinona **103** fue preparado mediante la alquilación del ácido antrafláxico (**102**) con bromuro de hexilo en condiciones de control estequiométrico (Esquema 12). Mediante cromatografía en columna se pudo separar del derivado dialquilado **104**, que también se forma durante la reacción, con unos rendimientos del 48% para el derivado monoalquilado **103** y del 35% para **104**. Por otra parte, los derivados de TCAQ **105** y **106** fueron obtenidos a partir de los respectivos derivados de antraquinona **103** y **104** mediante reacción con malononitrilo en presencia del reactivo de Lehnert (TiCl_4 y piridina en cloroformo)¹⁰⁴ (Esquema 12).

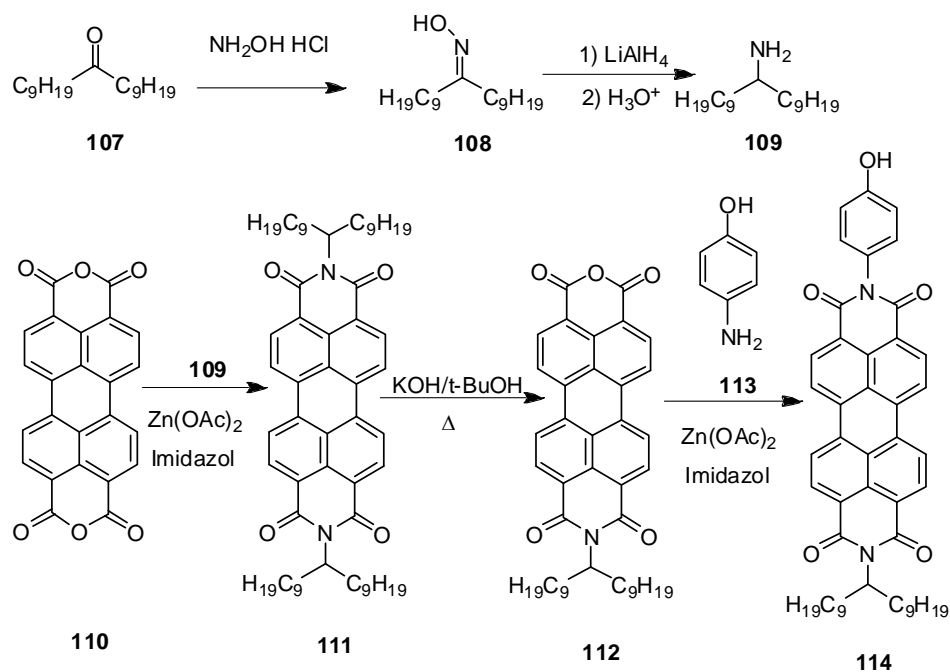


Esquema 12. Síntesis de los derivados de ANT (**103** y **104**) y TCAQ (**105** y **106**).

Los derivados de PDI son generalmente muy insolubles en los disolventes orgánicos habituales, debido a su elevada planaridad. Con el fin de superar esta limitación y obtener materiales solubles y procesables, la estrategia empleada habitualmente consiste en la introducción de largas cadenas alquílicas en los nitrógenos imídicos. Para este propósito, la 10-nonadecanona (**107**) fue tratada con

104. (a) W. Lehnert, *Tetrahedron Lett.*, **1970**, 4723; (b) W. Lehnert, *Synthesis*, **1974**, 667.

hidrocloruro de hidroxilamina para dar lugar a la oxima **108**,¹⁰⁵ que fue reducida con hidruro de litio y aluminio para obtener la correspondiente amina **109**¹⁰⁵ (Esquema 13). El derivado asimétrico de perileno **112**,¹⁰⁶ pudo ser obtenido mediante hidrólisis parcial del correspondiente derivado simétrico de PDI **111**. Este derivado disustituido **111** pudo ser sintetizado a partir del dianhidrido perilenotetracarboxílico comercial (**110**) mediante calefacción con la amina **109** en presencia de imidazol y acetato de zinc. Aunque el verdadero papel de este último reactivo no está claro, algunos autores sugieren que la presencia de sales de Zn^{2+} incrementa la solubilidad del PDI en el medio de reacción.¹⁰⁷ El derivado de PDI con el grupo fenol **114** se sintetizó a partir del compuesto **112** mediante su tratamiento con *p*-aminofenol (**113**), nuevamente en presencia de imidazol y acetato de zinc en un proceso de imidación análogo al anterior (Esquema 13).



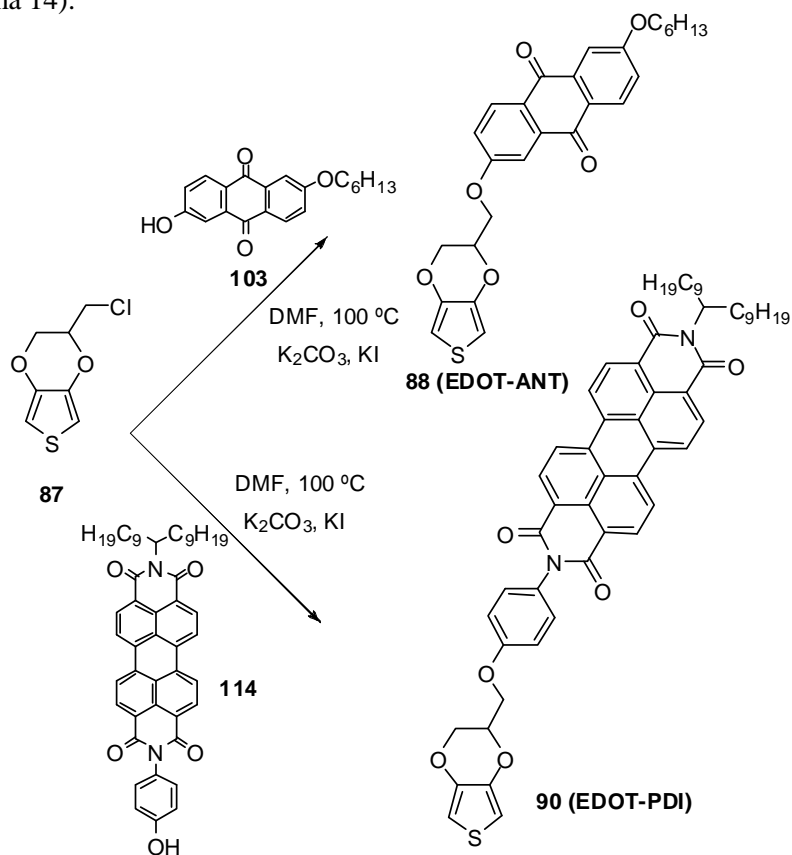
Esquema 13. Síntesis del derivado fenólico de PDI **114**.

105. H. Langhals, S. Demmig, T. Potrawa, *J. Prakt. Chem.–Chem. Ztg.*, **1991**, 333, 733.

106. H. Langhals, S. Sprenger, M. T. Brandherm, *Liebigs Ann.* **1995**, 481.

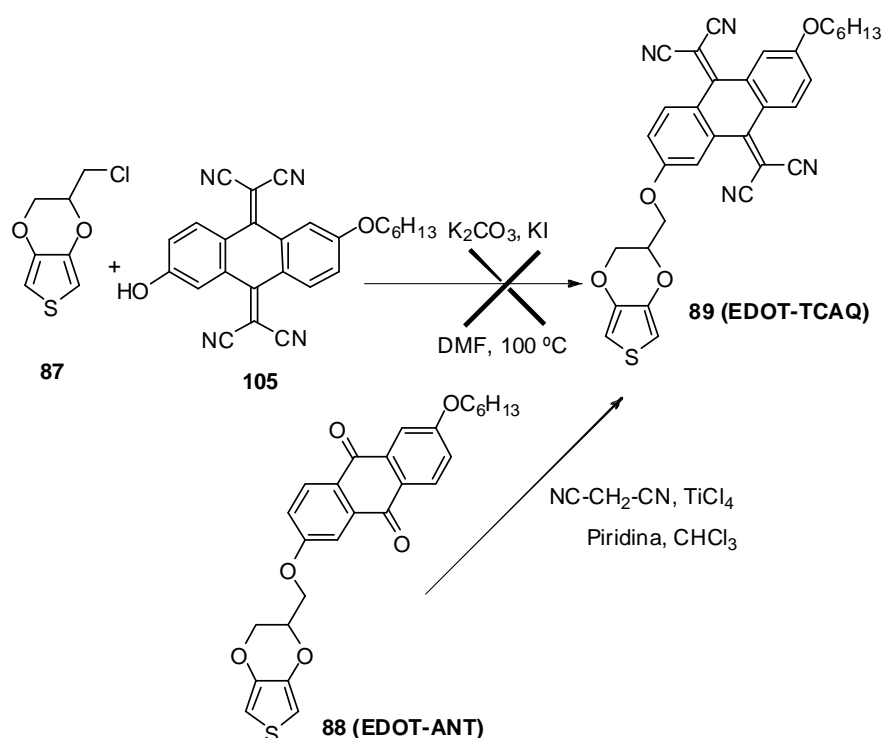
107. L. D. Wescott, D. L. Mattern, *J. Org. Chem.*, **2003**, 68, 10058.

Una vez sintetizado el clorometil-EDOT **87** y los derivados electroaceptores con grupos funcionales complementarios, se llevó a cabo su unión covalente mediante reacciones de eterificación de Williamson. Así, para la unión covalente entre el derivado de ANT **103** y el clorometil-EDOT **87** se empleó carbonato potásico como base, N,N-dimetilformamida (DMF) como disolvente y una pequeña cantidad de yoduro potásico como catalizador para dar lugar al derivado EDOT-ANT **88** con un rendimiento del 77% (Esquema 14). Empleando las mismas condiciones, mediante reacción entre el clorometil-EDOT **87** y el derivado de PDI **114**, se pudo obtener el derivado EDOT-PDI **90** con un rendimiento moderado del 34%, debido probablemente al tedioso proceso de purificación cromatográfica (Esquema 14).



Esquema 14. Síntesis de los derivados de EDOT-ANT **88** y EDOT-PDI **90**.

Sin embargo, debido a la baja estabilidad del derivado de TCAQ **105** en medio básico, su reacción con el clorometil-EDOT **87** para dar lugar al correspondiente monómero electropolimerizable EDOT-TCAQ **89** no pudo ser llevada a cabo mediante eterificación en medio básico, a pesar de las distintas condiciones ensayadas. Para solventar este problema, se hizo reaccionar el derivado de EDOT-ANT **88** con malononitrilo en presencia del reactivo de Lehnert, lo que permitió obtener el derivado de EDOT-TCAQ **89** con un rendimiento del 62% (Esquema 15).



Esquema 15. Síntesis del derivado de EDOT-TCAQ **89**.

Las cadenas alquílicas incorporadas en las unidadesceptoras de electrones de ANT, TCAQ y PDI proporcionan suficiente solubilidad a los derivados de EDOT **88-90**, como para permitir su completa caracterización por las técnicas espectroscópicas habituales así como mediante métodos electroquímicos y ópticos.

El espectro de ^1H -RMN de los tres derivados de EDOT (**88-90**) muestra características comunes debido a la presencia del anillo de EDOT en todos ellos. Como consecuencia de la asimetría en el puente dioxietileno, los protones aromáticos del anillo de tiofeno aparecen como un sistema AB centrado entre 6.30 y 6.38 ppm y con constantes de acoplamiento entre 3.72 y 3.92 Hz. Los protones en la posición 2 del anillo dioxietileno aparecen como un multiplete entre 4.1 y 4.4 ppm, mientras que el protón en posición 3 se encuentra entre 4.5 y 4.6 ppm. Además de estas características comunes, cada derivado presenta señales particulares de las unidades aceptoras. Para el caso del EDOT-PDI (**90**), en el espectro de ^1H -RMN se pueden apreciar tanto el doblete como el multiplete característicos de los protones aromáticos del anillo de PDI entre 8.75 y 8.60 ppm. También son visibles los protones aromáticos del anillo fenólico, con una constante de acoplamiento *orto* de 8.8 Hz. El espectro se completa con las señales de las cadenas alquílicas a desplazamientos químicos menores, así como con el multiplete a 5.23 ppm del protón del carbono unido al nitrógeno del grupo imida.

Por su parte, los espectros de ^1H -RMN de los derivados de EDOT-ANT **88** y EDOT-TCAQ **89** son muy similares debido a su gran semejanza estructural. Sin embargo, el espectro de ^{13}C -RMN muestra claras diferencias entre uno y otro. Así, mientras que en el derivado de EDOT-ANT (**88**) los carbonos carbonílicos en posición 9 y 10 del anillo de antraquinona aparecen en torno a 182 ppm, para el EDOT-TCAQ (**89**) los carbonos 9 y 10 aparecen entre 160 y 159 ppm. Además, para el derivado de EDOT-TCAQ **89** son visibles las señales a 114-113 ppm de los carbonos vinílicos así como las de los grupos nitrilo a 82-80 ppm.

Los espectros de infrarrojo (FTIR) de los derivados de EDOT **88-90** muestran las bandas características de cada unidad electroactiva. El derivado de EDOT-ANT (**88**) muestra la típica banda de los grupos carbonilo a 1684 cm^{-1} y el EDOT-TCAQ (**89**) presenta la banda característica de los grupos nitrilo conjugados a 2222 cm^{-1} . Por su parte, el compuesto EDOT-PDI (**90**) muestra las bandas características de los grupos imido a 1699 y 1653 cm^{-1} .

Finalmente, los datos de espectrometría de masas y microanálisis, en concordancia con los valores teóricos, confirman las estructuras propuestas para los derivados **88-90** y sus precursores.

1.3.1.1.2- Caracterización electroquímica de los derivados funcionalizados de EDOT.

El comportamiento electroquímico de los nuevos derivados funcionalizados de EDOT **88-90** fue estudiado mediante voltamperometría cíclica (Figuras 21-23) empleando diclorometano (DCM) como disolvente y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP) como electrolito soporte. Los valores de los potenciales (Tabla 1) fueron referenciados frente al sistema ferroceno/ferrocinio (Fc/Fc^+) y se empleó platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo. En los voltamperogramas de los tres compuestos se puede apreciar el pico de oxidación irreversible correspondiente a la formación de los cationes radicales del EDOT. Para los derivados de EDOT-ANT y EDOT-TCAQ este valor es de 1.16 V mientras que para el derivado de EDOT-PDI el potencial de oxidación es de 0.92 V. Estos valores son comparables al obtenido para el metil-EDOT (EDOT-Me, **115**) (Figura 24), que presenta la onda de oxidación a 1.03 V en las mismas condiciones.¹⁰⁸

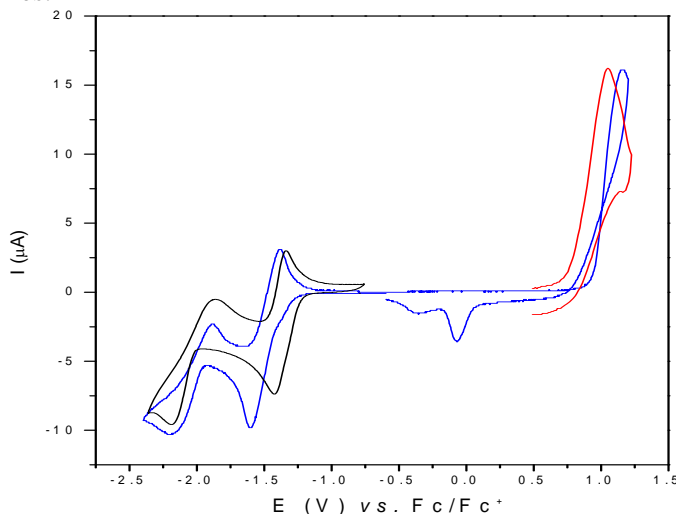


Figura 21. Voltamperogramas cíclicos del derivado de EDOT-ANT **88** (línea azul) y de sus compuestos de referencia EDOT-Me **115** (línea roja) y ANT **104** (línea negra) en diclorometano/TBAHFP (0.1 M) a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc^+ .

108. D. Caras-Quintero, Tesis Doctoral, Universidad de Ulm, **2003**.

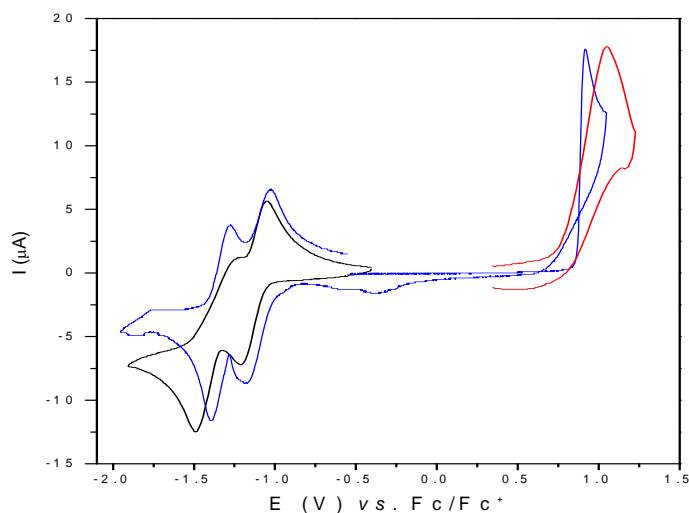


Figura 22. Voltamperogramas cíclicos del derivado de EDOT-PDI **90** (línea azul) y de sus compuestos de referencia EDOT-Me **115** (línea roja) y PDI **111** (línea negra) en diclorometano/TBAHFP (0.1 M) a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc⁺.

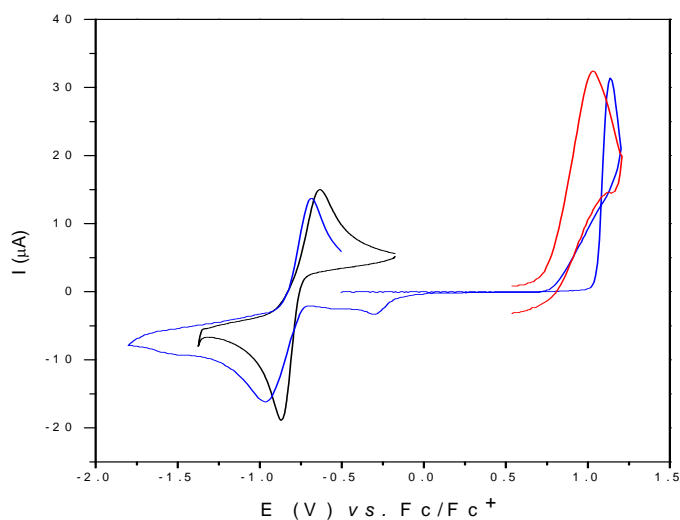


Figura 23. Voltamperogramas cíclicos del derivado de EDOT-TCAQ **89** (línea azul) y de sus compuestos de referencia EDOT-Me **115** (línea roja) y TCAQ **106** (línea negra) en diclorometano/TBAHFP (0.1 M) a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc⁺.

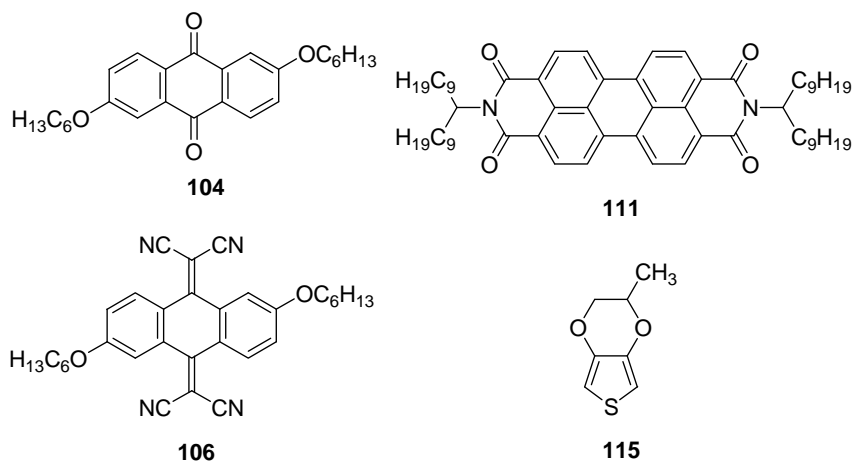


Figura 24. Compuestos usados como referencia en las medidas de voltamperometría cíclica.

Compuesto ^a	E ^o _{red2} (V)	E ^o _{red1} (V)	E ^p _{ox} (V)
EDOT-ANT 88	-1.89	-1.37	1.16
EDOT-TCAQ 89	-1.33	-1.11	0.92
EDOT-PDI 90		E ^p _{red} = -0.97 ^b E ^p _{ox} = -0.68 ^b	1.16
EDOT-Me 115			1.03
ANT 104	-1.88	-1.22	
PDI 111	-1.37	-1.15	
TCAQ 106		E ^p _{red} = -0.87 ^b E ^p _{ox} = -0.64 ^b	

^a c = 5x10⁻³ M en DCM/TBAHFP (0.1 M) (100 mV/s) vs. Fc/Fc⁺.

^b La diferencia entre el pico catódico y anódico es > 200mV, valor muy superior al esperado para ondas reversibles ($\Delta E < 60$ mV) debido a un cambio conformacional durante la reducción.

Tabla 1. Propiedades electroquímicas de los derivados de EDOT **88-90** y de las referencias **104, 106, 111 y 115**.

El mayor potencial de oxidación de los derivados de EDOT-ANT **88** y de EDOT-TCAQ **89** respecto al del EDOT-Me **115** se puede explicar por la cercanía de las unidades aceptoras al anillo de EDOT, lo que disminuye su densidad electrónica. Sin embargo, se observó un potencial de oxidación más bajo para el derivado de EDOT-PDI **90**. Debido a la presencia de nodos en los niveles HOMO y LUMO del nitrógeno imida, los sustituyentes en las posiciones imida de los derivados de PDI no tienen ninguna influencia en las propiedades electrónicas del PDI.¹⁰⁹ Por tanto se puede considerar que las propiedades electrónicas de los derivados de perilenodiimida no se modifican independientemente del sustituyente en sus posiciones imida.¹¹⁰ Mediante este argumento, la presencia de la unidad aceptora de PDI no ejercería ninguna influencia sobre las propiedades electrónicas del anillo de EDOT. Así, únicamente se podría esperar que el efecto inductivo electroatractor del espaciador bencénico aumentara el potencial de oxidación ligeramente. El efecto opuesto observado experimentalmente se puede explicar mediante las interacciones π - π formadas entre la unidad de EDOT y la unidad de PDI que provocan un aumento en la densidad electrónica del EDOT y por tanto una disminución en el potencial de oxidación.

Para los tres compuestos (**88-90**), se pueden observar ondas de reducción correspondientes a la formación de los aniones y dianiones radicales de las unidades aceptoras cuando se barre el potencial hacia valores negativos. De acuerdo con la capacidad aceptora relativa de los sustituyentes, el aceptor más débil (ANT) se reduce al valor de potencial más bajo ($E_{\text{red1}}^{\circ} = -1.37$ V, $E_{\text{red2}}^{\circ} = -1.89$ V) en el compuesto EDOT-ANT (**88**). Para el derivado de EDOT-PDI **88**, la unidad aceptora se reduce a $E_{\text{red1}}^{\circ} = -1.11$ V y $E_{\text{red2}}^{\circ} = -1.33$ V mientras que el EDOT-TCAQ **89** muestra los valores menos negativos ($E_{\text{red}}^{\text{p}} = -0.97$, $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = -0.68$), como corresponde a la mayor capacidad electroaceptora del TCAQ. A pesar de la reducción reversible del sistema de TCAQ, se observa una diferencia de casi 300 mV entre los picos anódico y catódico debido a cambios conformacionales. Debido a la interacción estérica entre los grupos nitrilo y los átomos de hidrógeno en posiciones *peri* del anillo de TCAQ se produce una distorsión del anillo de antraceno que lo aleja bastante de la planaridad, adquiriendo la molécula de TCAQ

109. F. Würthner, *Chem. Commun.*, **2004**, 1564.

110. H. Langhals, S. Demmig, H. Huber, *Spectrochim. Acta*, **1998**, 44A, 1189.

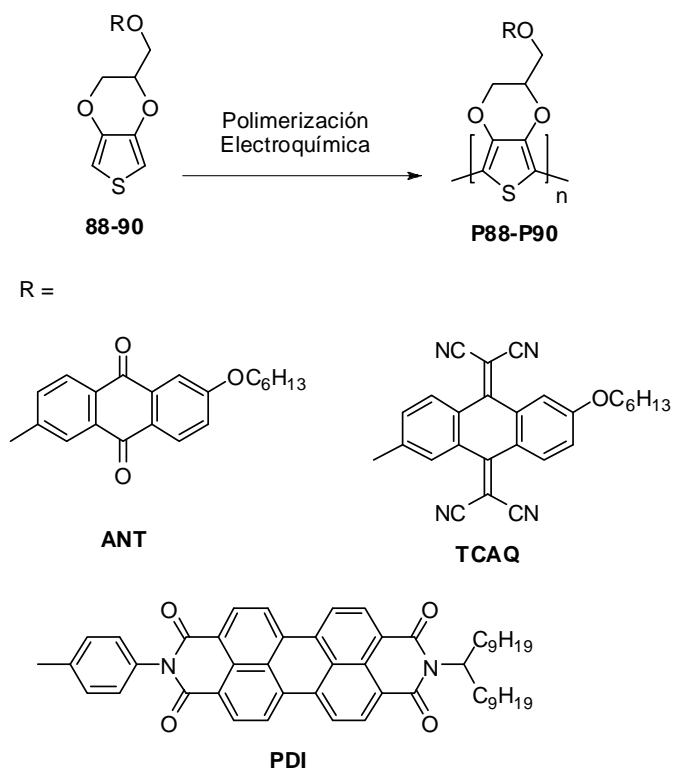
una forma de mariposa característica en estado neutro. Sin embargo, en el dianión la carga negativa se sitúa fundamentalmente sobre los grupos nitrilo y el doble enlace del grupo cianovinileno pasa a ser sencillo. Este hecho posibilita su giro, aliviando la tensión estérica y provocando la planarización del sistema de antraceno.¹¹¹ Los potenciales de reducción observados para los derivados de EDOT son muy similares a los obtenidos para los compuestos de referencia de ANT **104** ($E_{\text{red1}}^{\circ} = -1.22$ V and $E_{\text{red2}}^{\circ} = -1.88$ V), PDI **111** ($E_{\text{red1}}^{\circ} = -1.15$ V, $E_{\text{red2}}^{\circ} = -1.37$ V) y TCAQ **106** ($E_{\text{red}}^{\text{p}} = -0.87$ V, $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = -0.64$ V), sugiriendo que las unidadesceptoras retienen su comportamiento electroquímico individual pese a su unión covalente al EDOT.

1.3.1.1.3- Polimerización electroquímica de los derivados funcionalizados de EDOT.

Como se mencionó en los antecedentes de este Capítulo, los polímeros conjugados heterocíclicos suelen prepararse mediante oxidación química o electroquímica.⁹ La polimerización electroquímica permite el crecimiento del polímero sobre la superficie del electrodo de trabajo, que queda de este modo preparado para su caracterización electroquímica y espectroelectroquímica.¹⁰ Empleando este método, los derivados funcionalizados de EDOT **88-90** fueron electropolimerizados en diclorometano empleando TBAHPF como electrolito soporte. Para ello se realizaron barridos sucesivos entre un potencial positivo ligeramente superior al de oxidación del anillo de EDOT y otro negativo en el que todavía no ha comenzado la reducción de las unidadesceptoras. El crecimiento de los correspondientes polímeros de PEDOT-ANT **P88**, PEDOT-TCAQ **P89** y PEDOT-PDI **P90** (Figuras 25-27, Esquema 16) se puede apreciar por la aparición de nuevas ondas correspondientes al polímero que se va formando, a un potencial inferior al de oxidación del monómero, que van creciendo gradualmente en intensidad a medida que aumenta el número de ciclos. De esta manera va aumentando el espesor de la capa de polímero, que puede ser controlado por el número de ciclos. Los polímeros obtenidos quedaron fuertemente adheridos a la

111. (a) A. M. Kini, D. O. Cowan, F. Gerson, R. J. Möckel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 556; (b) A. Aumüller, S. Hünig, *Liebigs Ann. Chem.*, **1984**, 618.

superficie del electrodo de trabajo y aparentemente dieron lugar a películas homogéneas.



Esquema 16. Polimerización electroquímica de los derivados funcionalizados de EDOT **88-90**.

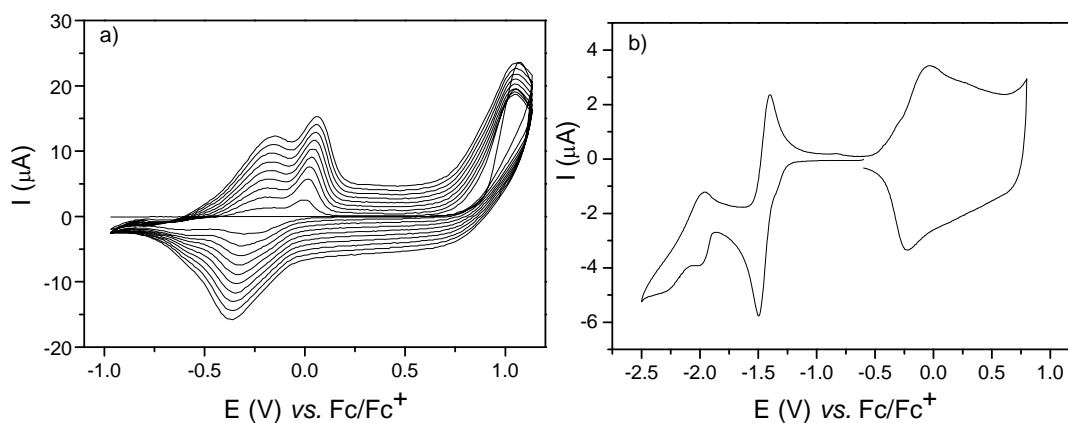


Figura 25. a): Polimerización electroquímica (10 ciclos) del monómero EDOT-ANT **88** en diclorometano/TBAHFP (0.1 M). b): Caracterización electroquímica del PEDOT-ANT **P88** en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M). Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc^+ .

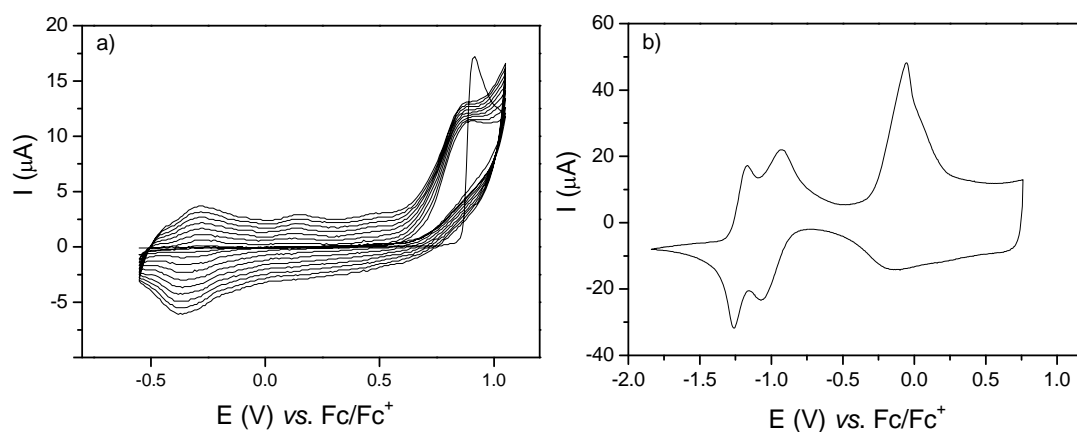


Figura 26. a): Polimerización electroquímica (10 ciclos) del monómero EDOT-PDI **90** en diclorometano/TBAHFP (0.1 M). b): Caracterización electroquímica del PEDOT-PDI **P90** en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M). Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc^+ .

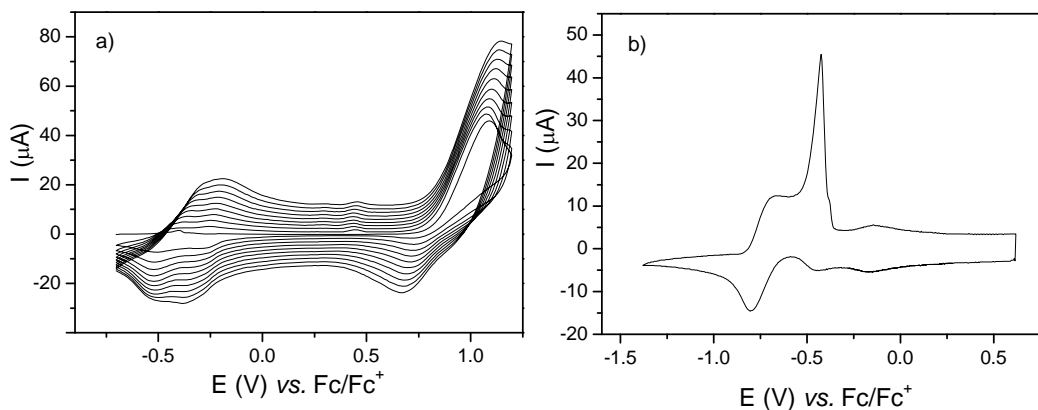


Figura 27. a): Polimerización electroquímica (10 ciclos) del monómero EDOT-TCAQ **89** en diclorometano/TBAHFP (0.1 M). b): Caracterización electroquímica del PEDOT-TCAQ **P89** en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M). Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc^+ .

1.3.1.1.4- Caracterización electroquímica de los polímeros de PEDOT funcionalizados.

Los tres derivados de PEDOT funcionalizados (**P88-P90**) fueron caracterizados electroquímicamente en una disolución de acetonitrilo en ausencia de monómero. Para el derivado de PEDOT-ANT **P88** puede apreciarse claramente una onda ancha en torno a -0.2 V correspondiente al proceso de oxidación/reducción del PEDOT, separada de las originadas por la reducción de la unidad de ANT (Figura 25). La carga de la cadena polimérica, que se corresponde con el paso del estado semiconductor al estado conductor empieza alrededor de $E_{\text{lim}} = -0.48$ V y el máximo de corriente se encuentra a $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = -0.22$ V (Tabla 2). Estos valores son claramente menos negativos que los correspondientes al PEDOT-Me **P115** ($E_{\text{lim}} = -0.94$ V, $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = -0.69$ V)¹⁰⁸ debido al efecto electroaceptor de las unidades de ANT. Sin embargo, mediante voltamperometría cíclica es difícil distinguir la transición entre el estado polarónico y el bipolarónico. Por tanto en esta sección se designará PEDOT^{ox} a la forma oxidada del PEDOT, mientras que en la sección dedicada a las propiedades ópticas sí se distinguirá entre polarón y bipolarón, dado que mediante la técnica de espectroelectroquímica es posible asignar de manera inequívoca la absorción correspondiente de cada una de estas especies.

Para el derivado de PEDOT-PDI **P90** se observa una onda de oxidación del PEDOT mucho más intensa, lo que sugiere la formación de una capa más uniforme del polímero (Figura 26). Esto se debe probablemente a la elevada planaridad de las unidades de PDI, que pueden formar apilamientos entre sí dando lugar a una cadena polimérica más ordenada (Figura 28).

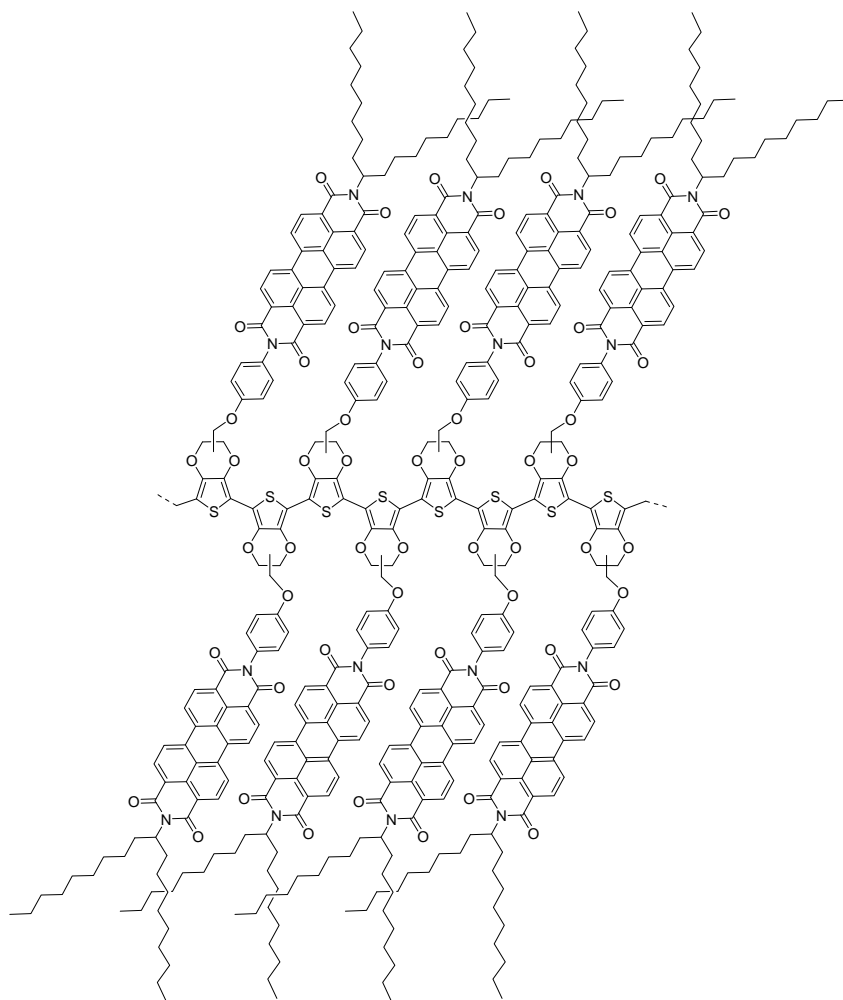


Figura 28. Modelo estructural del polímero PEDOT-PDI **P90**.

En cuanto a las ondas correspondientes a las unidades aceptoras de electrones, para el polímero **P88** pueden observarse dos ondas de reducción reversibles a $E^{\circ}_{\text{red1}} = -1.27$ V y $E^{\circ}_{\text{red2}} = -1.74$ V. La formación de aniones radicales de ANT en el polímero tiene lugar a potenciales ligeramente más positivos que para el monómero **88** ($E^{\circ}_{\text{red1}} = -1.37$ V y $E^{\circ}_{\text{red2}} = -1.89$ V), lo que lleva a pensar en una transferencia de carga desde la cadena electrodadora polimérica a las unidades aceptoras. Para el polímero PEDOT-PDI **P90** se aprecia un comportamiento similar, con las dos ondas de reducción reversibles de la unidad de perilenodiimida a $E^{\circ}_{\text{red1}} = -0.99$ V y $E^{\circ}_{\text{red2}} = -1.19$ V, también desplazadas a potenciales más positivos.

Compuesto ^a	Aceptor		PEDOT		
	E°_{red2} (V)	E°_{red1} (V)	E_{lim} (V)	E^{p}_{ox} (V)	$E^{\text{p}}_{\text{red}}$ (V)
PEDOT-ANT P88	-1.74	-1.27	-0.48	-0.03	-0.22
PEDOT-PDI P90	-1.19	-0.99	-0.38	-0.05	-0.12
PEDOT-TCAQ P89	$E^{\text{p}}_{\text{red}} = -0.80^{\text{b}}$ $E^{\text{p}}_{\text{ox}} = -0.67^{\text{b}}$		n.d. ^c	-0.14	-0.16
PEDOT-Me P115			-0.94	-0.69	-0.86
P(TCAQ-2T) P116	$E^{\text{p}}_{\text{red}} = -0.75^{\text{b}}$ $E^{\text{p}}_{\text{ox}} = -0.69^{\text{b}}$		0.00	0.52	0.47

^a $c = 5 \times 10^{-3}$ M en DCM/TBAHFP (0.1 M) (100mV/s) vs. Fc/Fc⁺.

^b La diferencia entre el pico catódico y anódico es > 200 mV, valor muy superior al esperado para ondas reversibles ($\Delta E < 60$ mV) debido a un cambio conformacional durante la reducción. ^c No determinado por solapamiento con onda del TCAQ.

Tabla 2. Propiedades electroquímicas de los derivados de PEDOT **P88-P90** y de las referencias **115** y **116**.

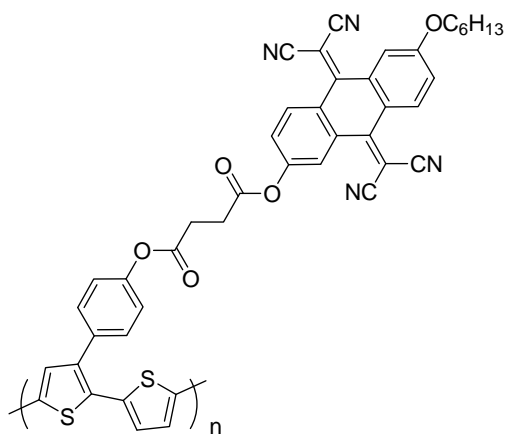
Para el polímero PEDOT-TCAQ **P89** se observa un voltamperograma (Figura 27) completamente diferente. En este caso las ondas de reducción de la unidad electroaceptora de TCAQ no aparecen bien separadas de la onda de oxidación del PEDOT y además se observa una nueva onda entre ellas, muy estrecha e intensa. Para explicar este comportamiento, se hizo uso del voltamperograma de una nueva referencia, un derivado de politiofeno funcionalizado con unidades de TCAQ (**P116**) previamente sintetizado (Figura 29).¹¹²

En la zona de potenciales negativos del polímero PEDOT-TCAQ **P89** (Figura 27), se pueden identificar dos picos a $E_{\text{red}}^{\text{p}} = -0.80 \text{ V}$ y $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = -0.67 \text{ V}$ que se pueden asignar a la unidad de TCAQ. Estos valores son similares a los obtenidos para las referencias **106** ($E_{\text{red}}^{\text{p}} = -0.87 \text{ V}$, $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = -0.64 \text{ V}$) y para el derivado de politiofeno **P116**, donde la onda del TCAQ ($E_{\text{red}}^{\text{p}} = -0.75 \text{ V}$, $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = -0.69 \text{ V}$) está bien separada de la onda de oxidación del politiofeno, lo que posibilita una asignación inequívoca (Figura 30, Tabla 2). Por otro lado, se observa la típica onda de oxidación del PEDOT a $E_{\text{red}}^{\text{p}} = -0.16 \text{ V}$ y $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = -0.14 \text{ V}$, valores comparables a los de la referencia **P115**. En el medio de estas dos ondas encontramos una tercera a $E_{\text{red}}^{\text{p}} = -0.44 \text{ V}$ y $E_{\text{ox}}^{\text{p}} = -0.42 \text{ V}$ con un pico de oxidación muy intenso y estrecho. Este pico es característico de un fenómeno habitual en medidas realizadas en estado sólido conocido como “charge trapping”, donde la carga es liberada a un sobrepotencial.¹¹³ Esto podría explicarse por la elevada proximidad entre las unidades de TCAQ en estado sólido, que podría provocar la formación de débiles enlaces σ mediante el acoplamiento de radicales localizados en los átomos de carbono de los grupos nitrilo.¹¹⁴ El hecho de que para la referencia **P116** las unidades de TCAQ estén más diluidas y separadas de la cadena polimérica podría impedir la organización en estado sólido y evitar el fenómeno de “charge trapping” observado para **P89**.

112. G. Zerza, A. Cravino, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, R. Gómez, J. L. Segura, N. Martín, M. Svensson, M. R. Andersson, *J. Phys. Chem. A*, **2001**, *105*, 4172.

113. (a) K. Winkler, D. A. Costa, A. Hayashi, A. L. Balch, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 9640; (b) S. Bernhard, K. Takada, D. J. Díaz, H. D. Abruña, H. Mürner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 10265.

114. V. Dong, H. Endres, H. J. Keller, W. Moroni, D. Nöthe, *Acta Cryst.*, **1977**, *B33*, 2428.



P116

Figura 29. Politiófono-TCAQ **P116** usado como referencia.

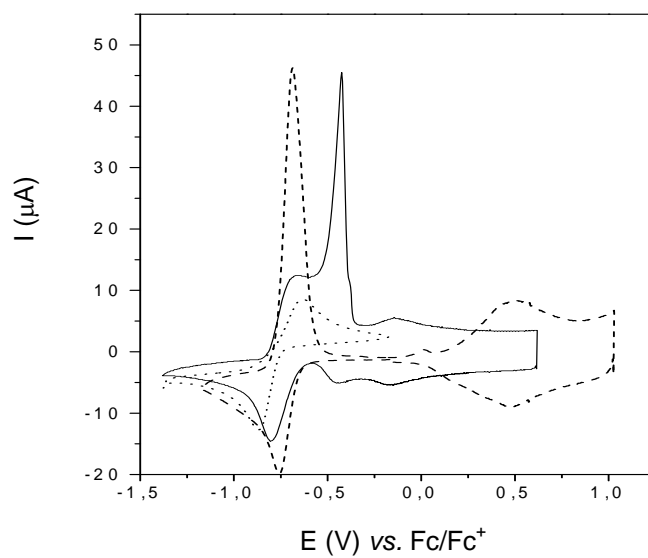


Figura 30. Caracterización electroquímica del PEDOT-TCAQ **P89** (línea continua) y de sus referencias **114** (línea punteada) y **P116** (línea rayada) en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M). Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc⁺.

La relación de dependencia entre el espesor del polímero y la electroactividad de las unidades aceptoras de electrones es un fenómeno conocido en derivados de politiofeno funcionalizados con unidades electroceptoras.^{115,116} Con el fin de estudiar este fenómeno en los derivados de PEDOT, se sintetizaron electroquímicamente polímeros de diferente espesor (5, 10 y 20 ciclos). En la Figura 31 puede apreciarse la comparación de los tres polímeros obtenidos para el derivado de PEDOT-ANT **P88**. Mientras que la intensidad de las ondas del PEDOT aumenta linealmente al aumentar el espesor del polímero, el fenómeno inverso se observa para las ondas de la unidad aceptora. Por tanto, al aumentar el espesor del polímero la electroactividad de las unidades aceptoras va disminuyendo. Mediante integración de las áreas correspondientes a las ondas de oxidación del polímero y de la primera onda de reducción de la unidad de ANT se encuentra una relación (área ANT/área PEDOT) de 1.0 para el espesor menor (5 ciclos), 0.6 para el medio (10 ciclos) y 0.3 para el máximo (20 ciclos). Un comportamiento similar fue observado para los polímeros PEDOT-TCAQ **P89** y PEDOT-PDI **P90**.

Como posible explicación para este comportamiento, se puede pensar en el diferente mecanismo de transporte de carga en el polímero y en las unidades aceptoras. Mientras que la deslocalización de polarones y bipolarones es la responsable de la conductividad en la cadena polimérica conjugada,⁸ las unidades aceptoras transportan la carga a través de un proceso de salto de electrones dando lugar a este fenómeno común en este tipo de polímeros.¹¹⁷

Del estudio electroquímico de estos materiales se puede concluir que tanto el PEDOT como las unidades aceptoras mantienen su comportamiento electroquímico individual en los correspondientes polímeros, como evidencia el que no haya una interacción significativa entre la cadena polimérica dadora y las unidades aceptoras de electrones en el estado fundamental. Sin embargo, puede observarse que para el derivado de PEDOT-PDI, la elevada planaridad de las unidades aceptoras de PDI y

115. (a) P. Bäuerle, K. U. Gaudl, *Adv. Mater.*, **1990**, 2, 185; (b) N. S. Sariciftci, M. Mehring, K. U. Gaudl, P. Bäuerle, H. Neugebauer, A. J. Neckel, *Chem. Phys.*, **1992**, 96, 7164.

116. A. Iraqi, J. A. Crayston, J. C. Walton, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 31.

117. M. Schäferling, P. Bäuerle, *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 1132.

su tendencia al apilamiento podrían inducir un cierto orden en el sistema. En cuanto al comportamiento anómalo observado para el polímero PEDOT-TCAQ, éste se puede explicar debido a un fenómeno típico del estado sólido más que a una interacción dador-aceptor.

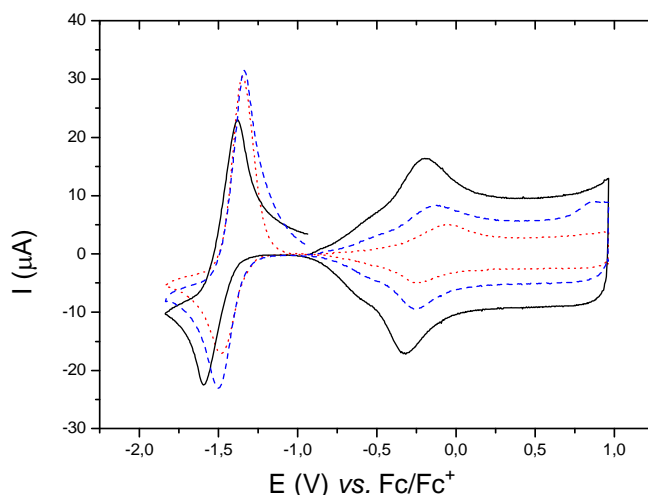


Figura 31. Caracterización electroquímica del PEDOT-ANT **P88** sintetizado mediante 5 ciclos (línea roja), 10 ciclos (línea azul) y 20 ciclos (línea negra) en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M). Todas las medidas se realizaron a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc^+ .

1.3.1.1.5- Estudio de las propiedades ópticas de los derivados de PEDOT funcionalizados.

Los espectros de absorción de los tres nuevos derivados de EDOT **88-90** en diclorometano (Figura 32) se corresponden aproximadamente con la superposición de sus unidades constitutivas, EDOT y la correspondiente unidad aceptora. Por tanto, no se aprecia interacción significativa entre ambas unidades en estado fundamental, resultado que concuerda con el obtenido mediante el estudio electroquímico. El derivado de PDI **90** es el que muestra una absorción más desplazada hacia el rojo, con un máximo a 527 nm, mientras que los derivados de TCAQ (396 nm) y de ANT (348 nm) absorben a menores longitudes de onda. Dado que la absorción del EDOT-Me **115** es débil y con un máximo a 259 nm, en los

espectros de absorción de los sistemas EDOT-aceptor, esta transición se observa únicamente como un hombro.

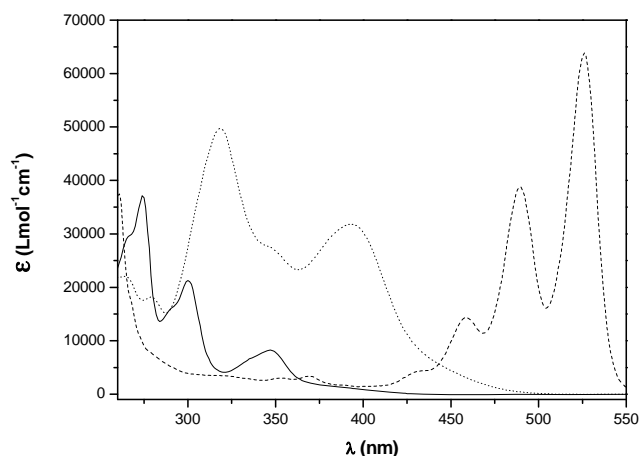


Figura 32. Espectro UV-Vis de los monómeros EDOT-ANT **88** (línea continua), EDOT-PDI **90** (línea rayada) y EDOT-TCAQ **89** (línea punteada) en diclorometano.

Por otro lado, las propiedades ópticas de los nuevos polímeros PEDOT-aceptor **P88-P90** fueron investigadas en diferentes estados de oxidación mediante la técnica de espectroelectroquímica. Para ello, se registraron los espectros de absorción UV-Vis-NIR de las películas de polímero electrodepositadas en el electrodo de trabajo a diferentes potenciales. En general, los espectros de absorción de los sistemas PEDOT-aceptor **P88-P90** en estado neutro se corresponden aproximadamente con la superposición de los espectros de absorción de sus unidades constitutivas, como ya sucedía para los respectivos monómeros. En la Figura 33 se pueden observar los espectros de absorción de los tres polímeros **P88-P90** en su estado neutro. Para el derivado de PEDOT-PDI **P90**, el espectro de absorción cubre prácticamente todo el rango del visible. La cadena de PEDOT muestra las típicas transiciones $\pi-\pi^*$ a 679 y 623 nm, comparables a las mostradas por el sistema PEDOT-Me **P115** ($\lambda = 664$ y 617 nm) (Tabla 3). A menores longitudes de onda pueden identificarse las bandas características de la unidad de PDI ($\lambda = 542, 505$ nm) a valores similares a los mostrados por la referencia **111** ($\lambda = 525, 490$ nm) y por el monómero EDOT-PDI **90** ($\lambda = 527, 491$ nm). También puede apreciarse una banda adicional a menor energía ($\lambda = 750$ nm) que puede atribuirse a

una banda de transferencia de carga desde la cadena polimérica principal a las unidades aceptoras de electrones.¹¹⁸

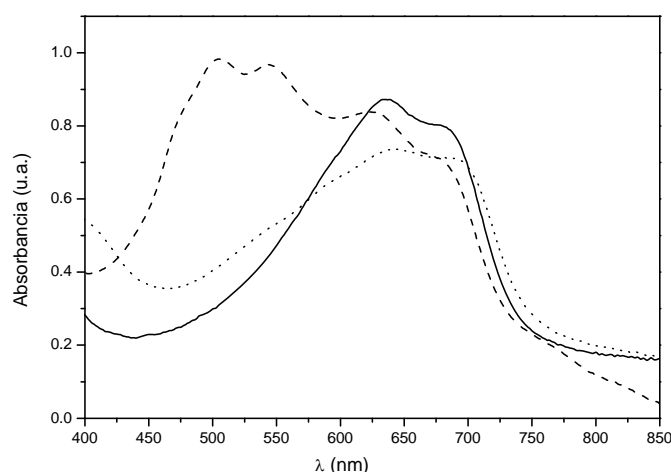


Figura 33. Espectros UV-Vis de los polímeros electrogenerados PEDOT-ANT **P88** (línea continua), PEDOT-PDI **P90** (línea rayada) y PEDOT-TCAQ **P89** (línea punteada) en estado neutro.

La oxidación gradual del polímero **P90** desde su estado neutro lleva consigo un descenso progresivo en la intensidad de las bandas del PEDOT, al mismo tiempo que va apareciendo una banda ancha centrada en 980 nm característica del estado polarónico del PEDOT (Figura 34, línea roja). Si seguimos aumentando el potencial, la banda ancha centrada en 980 nm va decreciendo en intensidad, para dejar paso a la banda característica del estado bipolarónico que empieza su absorción en torno a 1000 nm (Figura 34, línea verde) y se extiende dentro de la región del infrarrojo próximo (NIR) ($\lambda > 1600$ nm). Durante todo este proceso de oxidación, las bandas características de la unidad de PDI permanecen inalteradas. Esto se debe a que cuando se modifica el potencial entre -0.2 y 1.1 V, las unidades aceptoras permanecen en todo momento en su estado neutro mientras que la cadena π -conjugada polimérica es la que experimenta un proceso de oxidación.

118. J. Cremer, E. Mena-Osteritz, N. Pschierer, K. Müllen, P. Bäuerle, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 985.

Compuesto	Estado neutro λ (nm)	PEDOT ⁺ λ (nm)	PEDOT ²⁺ λ (nm)	Aceptor ⁻ λ (nm)	Aceptor ²⁻ λ (nm)
ANT 104	349, 302, 275			870, 515	
TCAQ 106	398, 321, 280			992, 808, 724	609, 585, 550
PDI 111	525, 490, 460			522	522
EDOT-Me 115	259				
EDOT-ANT 88	348, 301, 275 (269)				
EDOT-TCAQ 89	396, 320, 281, 266				
EDOT-PDI 90	527, 491, 459, 261				
PEDOT-ANT P88	678, 635, <400	ca.1000	>1600	900, 527	
PEDOT-TCAQ P89	691, 644, <400	ca.1035	>1600	540	540
PEDOT-PDI P90	679, 623, 542, 505	ca. 980	>1600	894, 808 712	647, 585, 526
PEDOT-Me P115	664, 617, 563	ca. 1015	>1600		

Tabla 3. Propiedades ópticas de los derivados funcionalizados de EDOT **88-90**, de PEDOT **P88-P90** y de las referencias de ANT **104**, TCAQ **106**, PDI **111**, EDOT-Me **115** y PEDOT-Me **P115**.

Por otro lado, cuando el polímero **P90** es reducido gradualmente desde -0.2 hasta -0.7 V, las absorciones características de la unidad de PDI van disminuyendo progresivamente y aparecen otras nuevas, con máximos centrados en 712, 808 y

994 nm (Figura 35, línea roja). Si se continúa disminuyendo el potencial hasta -1.1 V estas ondas van desapareciendo y aparecen otras nuevas a 526, 585 y 647 nm (Figura 35, línea azul). Esta evolución en la absorción encaja perfectamente con el comportamiento observado para la referencia de PDI **111** (Figura 36, línea rayada). Para esta referencia, a -0.7 V aparecen bandas a 724, 808 y 992 nm correspondientes a la formación del anión radical del PDI mientras que para un potencial de -1.1 V las bandas se encuentran a 555, 585 y 609 nm y son características de la especie dianiónica. Por tanto, en este rango de potencial la cadena de PEDOT se encuentra en estado neutro y las unidades aceptoras en estado cargado.

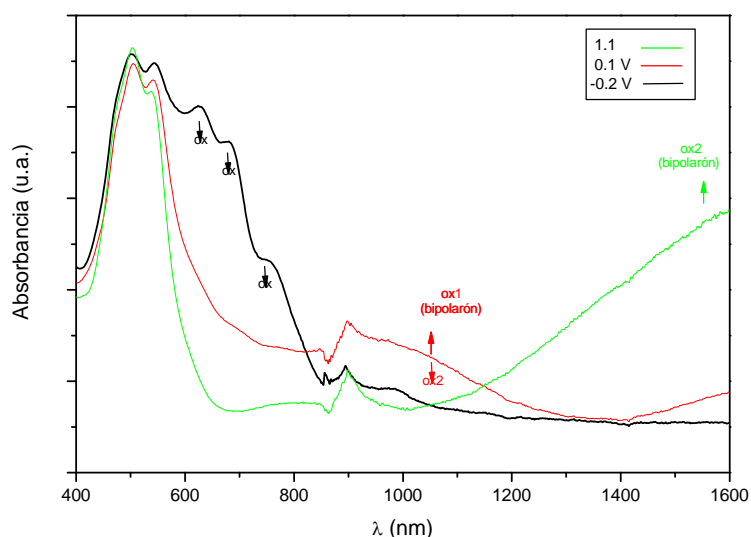


Figura 34. Espectro UV-Vis-NIR del polímero PEDOT-PDI **P90** en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M) registrados a -0.2 V (línea negra), 0.1 V (línea roja), 1.1 V (línea verde). Potenciales vs. Ag/AgCl.

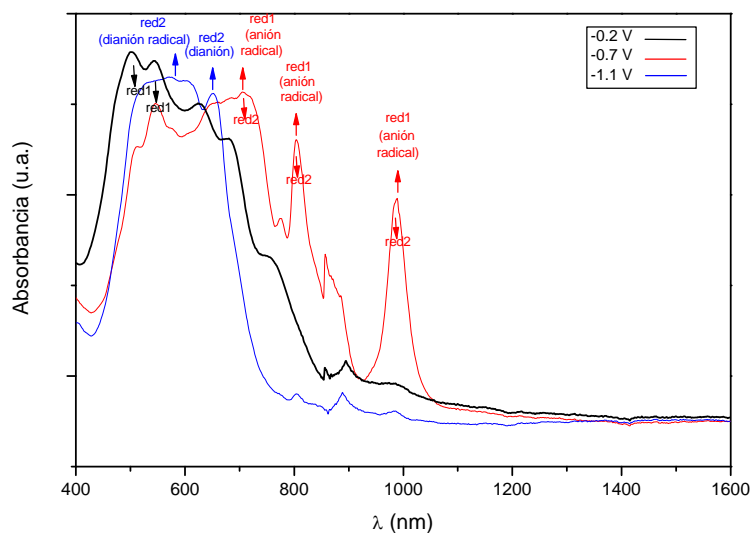


Figura 35. Espectro UV-Vis-NIR del polímero PEDOT-PDI **P90** en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M): a -0.2 V (línea negra), -0.7 V (línea roja) y a -1.1 V (línea azul). Potenciales vs. Ag/AgCl.

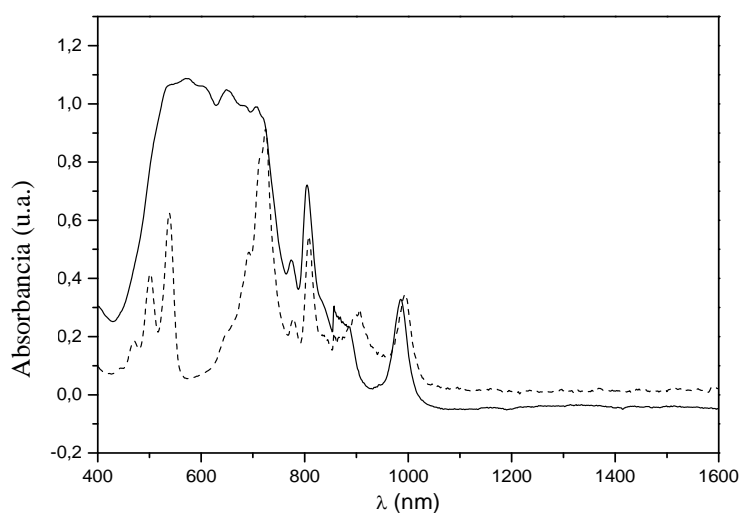


Figura 36. Espectro UV-Vis-NIR del polímero PEDOT-PDI **P90** (línea continua) y de la referencia de PDI **110** (línea rayada) registrado a -0.7 V en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M). Potenciales vs. Ag/AgCl.

En el rango entre 400 y 600 nm, los espectros de absorción de los polímeros PEDOT-ANT **P88** (Figura 37) y PEDOT-TCAQ **P89** (Figura 39) en estado neutro muestran las absorciones correspondientes a las transiciones $\pi-\pi^*$ de la cadena de PEDOT con máximos a 635 y 678 nm para **P88** y 644 y 691 nm para **P89**. Las bandas características de las unidades de ANT y de TCAQ en estado neutro, todas por debajo de 400 nm, no pudieron registrarse debido a que la celda de medida absorbe la radiación por debajo de 400 nm. No obstante, las absorciones características de las especies reducidas sí pudieron determinarse.

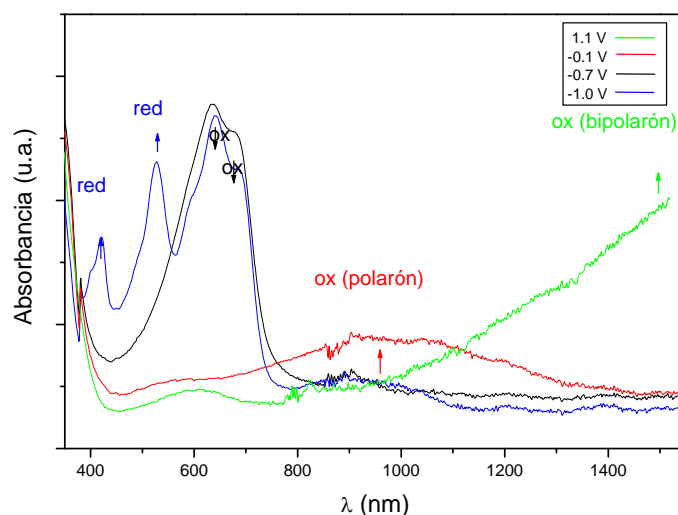


Figura 37. Espectro UV-Vis-NIR del polímero PEDOT-ANT **P88** en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M) registrado a -0.7 V (línea negra), - 0.1 V (línea roja), 1.1 V (línea verde) y -1.0 V (línea azul). Potenciales vs. Ag/AgCl.

Análogamente a lo observado para el polímero **P90**, al aumentar progresivamente el potencial, las bandas características de la estructura del PEDOT van disminuyendo su intensidad para dejar paso a la banda típica de la especie polarónica con máximos en torno a 1000 nm para **P88** (Figura 37, línea roja) y 1035 nm para **P89** (Figura 39, línea roja). Para valores de potencial más elevados, la intensidad de esta banda decrece gradualmente y, simultáneamente, va apareciendo la banda correspondiente a la especie bipolarónica con un comienzo en la absorción en torno a 800-900 nm y un valor de $\lambda_{\text{max}} > 1600$ nm (Figuras 37 y 39, líneas verdes).

Para el derivado **P88**, la reducción progresiva del potencial entre -0.1 y -1.0 V permite observar el desarrollo de nuevas absorciones que ya son claramente visibles a -1.0 V y con máximos a 420, 527 y alrededor de 900 nm (Figura 37, línea azul). Estas absorciones son similares a las observadas previamente para los aniones radicales de la antraquinona (390, 538 y 866 nm).¹¹⁹ En cuanto al derivado de PEDOT-TCAQ **P89**, la reducción progresiva del potencial permite apreciar una nueva banda centrada en 540 nm (Figura 39, línea azul). Según un estudio previo empleando distintos derivados de tetracianoquinodimetano (TCNQ), la absorción a 540 nm es producida tanto por el anión como por el dianión radical.¹²⁰ Comparando con las absorciones características de la forma reducida de la referencia de ANT **98**, las absorciones del anión radical en el polímero **P88** sólo aparecen ligeramente desplazadas hacia el rojo ($\Delta\lambda=12$ nm) (Figura 38). El mismo comportamiento se encuentra para el polímero **P89** donde en este caso $\Delta\lambda=18$ nm (Figura 40).

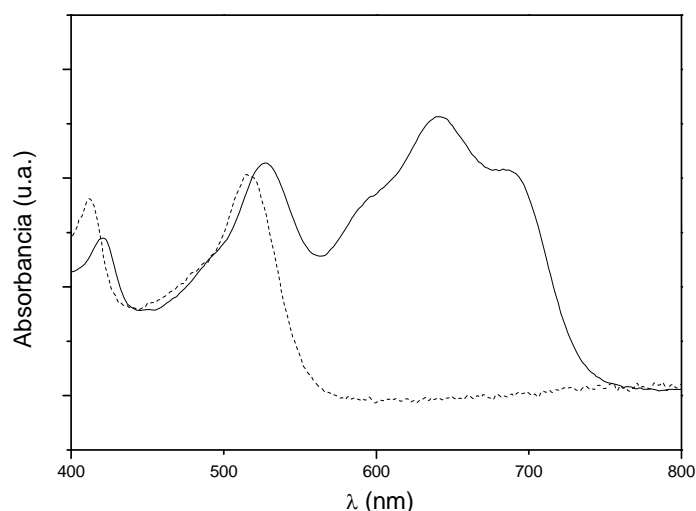


Figura 38. Espectro UV-Vis-NIR del polímero PEDOT-ANT **P90** (línea continua) y de la referencia de ANT **104** (línea rayada) a -1.0 V en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M). Potenciales vs. Ag/AgCl.

119. M. Büschel, C. Stadler, C. Lambert, M. Beck, J. Daub, *J. Electroanal. Chem.*, **2000**, 484, 24.

120. A. M. Kini, D. O. Cowan, F. Gerson, R. J. Möckel, *J. Am. Chem. Soc.*, **1985**, 107, 556.

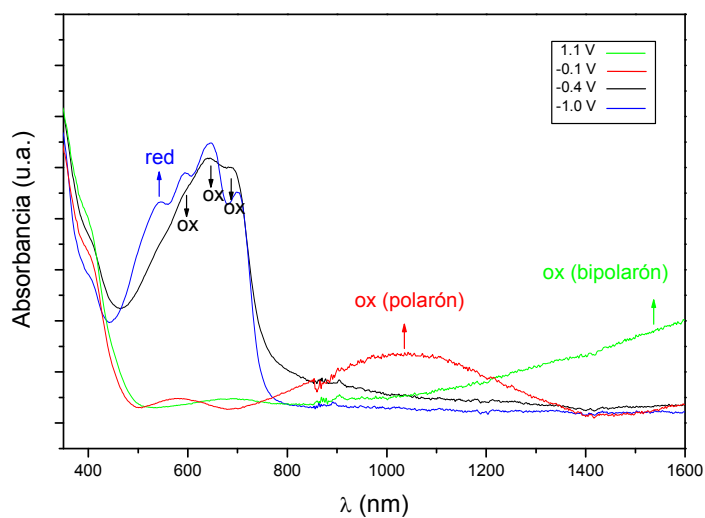


Figura 39. Espectro UV-Vis-NIR del polímero PEDOT-TCAQ **P89** en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M) a -0.4 V (línea negra), - 0.1 V (línea roja), 1.1 V (línea verde) y -1.0 V (línea azul). Potenciales vs. Ag/AgCl.

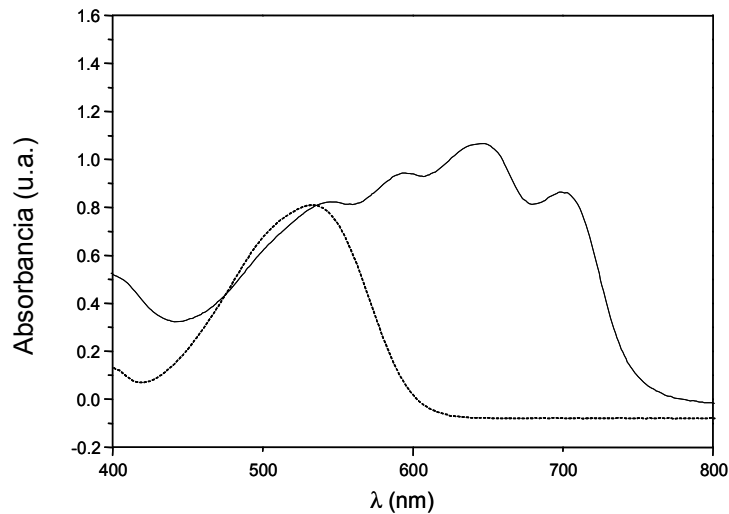


Figura 40. Espectro UV-Vis-NIR del polímero PEDOT-TCAQ **P89** (línea continua) y de la referencia de TCAQ **114** (línea rayada) a -1.0 V en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M). Potenciales vs. Ag/AgCl.

El comportamiento dador-aceptor de los derivados de PEDOT obtenidos, unido a su gran capacidad de absorción en el UV-Vis, así como a sus propiedades espectroelectroquímicas, convierten a los nuevos materiales sintetizados en potenciales candidatos para su aplicación como semiconductores intrínsecos, como sistemas de conversión de energía o en dispositivos electrocrómicos. Esta última aplicación ha sido analizada de manera preliminar en colaboración con el grupo del Profesor Meerholz de la Universidad de Colonia. Para el polímero PEDOT-PDI **P90** se pudo comprobar visualmente como ligeras modificaciones del potencial producen cambios de color en el material (Figura 41). Así, a potenciales en torno a -1.4 V e inferiores el material mostró el color azul intenso característico de la forma reducida del PEDOT. A medida que se aumentó el potencial, el color azul intenso del PEDOT fue disminuyendo en intensidad hasta volverse azul pálido a un potencial de -0.6 V. Si se continúa aumentando el potencial, el PEDOT adquiere un color prácticamente transparente característico de su forma oxidada, y el material toma el color rojo típico de las unidades de perileno a partir de -0.25 V.

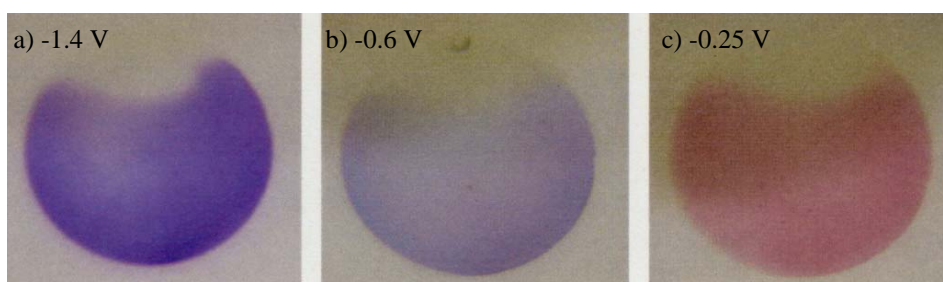


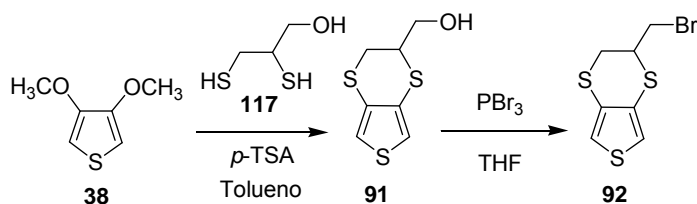
Figura 41. Electrochromismo observado en el polímero PEDOT-PDI **P90**. Se pueden apreciar tres colores distintos para tres valores diferentes de potencial: a) azul intenso, -1.4 V, b) azul pálido, -0.6 V y c) rojo, -0.25 V.

1.3.1.2- Derivados funcionalizados de 3,4-etilenditiatiofeno (EDTT) para la obtención de derivados de poli(3,4-etilenditiatiofeno) (PEDTT).

Como ya se ha comentado en los antecedentes, el EDOT ha sido objeto de un elevado número de estudios que han posibilitado su incorporación en numerosas aplicaciones. Sin embargo, su análogo en el que los átomos de oxígeno del puente etileno se sustituyen por átomos de azufre, el EDTT, está todavía poco estudiado y son muy escasos los ejemplos de derivados funcionalizados de PEDTT, debido a la escasez de rutas sintéticas que permitan su obtención. En esta sección se presenta una ruta sintética que ha permitido la obtención de dos nuevos derivados de EDTT funcionalizados. A partir de uno de ellos, se ha sintetizado un nuevo derivado de EDTT funcionalizado con una unidad de antraquinona que ha sido polimerizado electroquímicamente para dar lugar al correspondiente polímero. Las propiedades electroquímicas y ópticas del monómero de EDTT y del polímero de PEDTT han sido estudiadas en comparación con las de sus derivados análogos de EDOT y PEDOT.

1.3.1.2.1- Síntesis de nuevos derivados de EDTT.

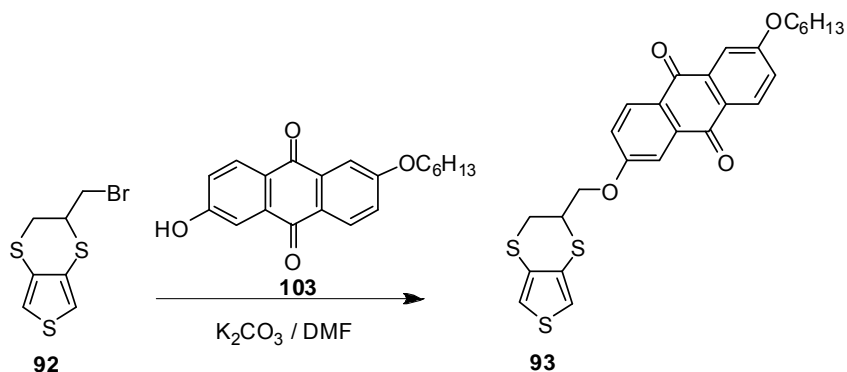
Análogamente a lo comentado anteriormente para la molécula de EDOT, la unión covalente al anillo heterocíclico de EDTT de unidades de interés, requiere dotar a su estructura de grupos funcionales con una reactividad adecuada. Para ello, se decidió sintetizar el bromometil-EDTT (**92**), cuya ruta sintética, establecida en el transcurso de esta Tesis, se presenta en el Esquema 17.



Esquema 17. Síntesis de los derivados hidroximetil-EDTT **91** y bromometil-EDTT **92**.

Así, la reacción entre el 3,4-dimetoxitiofeno (**38**) y el 2,3-dimercapto-1-propanol (**117**), empleando tolueno como disolvente y una cantidad catalítica de ácido *p*-toluensulfónico, permite obtener el derivado hidroximetil-EDTT **91** con un rendimiento moderado del 30 %. El posterior tratamiento del hidroximetil-EDTT **91** con tribromuro de fósforo en THF da lugar al derivado de bromometil-EDTT **92** con un rendimiento del 71 % (Esquema 17).

Análogamente al clorometil-EDOT **87**, el bromometil-EDTT **92** es un versátil sintón para obtener nuevos derivados funcionalizados de EDTT mediante reacción con nucleófilos de interés. A la vista de las interesantes propiedades observadas en el PEDOT-ANT (**P88**) se decidió llevar a cabo la síntesis del correspondiente análogo de EDTT, el EDTT-ANT (**93**). Con este propósito, se hizo reaccionar el bromometil-EDTT **92** con el derivado de AQ **103** en medio básico, para dar lugar al compuesto EDTT-ANT **93**, análogo al monómero de EDOT-ANT **88**, con un rendimiento del 15 % (Esquema 18).



Esquema 18. Síntesis del derivado de EDTT-ANT **93**.

Los espectros de 1H -RMN de los tres nuevos derivados de EDTT sintetizados (**91-93**) muestran características comunes debido a la presencia del anillo de EDTT. De este modo, la asimetría en el puente ditiaetileno, hace que los protones aromáticos del anillo de tiofeno aparezcan como un sistema AB con constantes de acoplamiento entre 3.2 y 3.4 Hz. Además, cada derivado presenta características

propias de sus grupos funcionales. Para el derivado de hidroximetil-EDTT **91**, la presencia del grupo alcohol primario se confirma por ^1H -RMN, al aparecer la señal del protón alcohólico a 2.04 ppm como un triplete ($J = 5.6$ Hz) debido a su acoplamiento con los protones metilénicos. A su vez, mediante ^{13}C -RMN se puede identificar el carbono unido al grupo alcohol a 64.2 ppm y para el derivado de bromometil-EDTT **92** el carbono unido al átomo de bromo a 33.6 ppm.

Para el derivado de EDTT-ANT **93**, su espectro de ^1H -RMN permite apreciar los protones aromáticos del anillo de ANT entre 8.24 y 7.19 ppm con sus constantes de acoplamiento características *orto* ($J = 8.6$ Hz) y *para* ($J = 2.7$ Hz). Además, el espectro de ^{13}C -RMN muestra las señales de los carbonos carbonílicos a 182.22 y 182.01 ppm.

Los espectros de infrarrojo y de espectrometría de masas confirman la estructura de los nuevos derivados de EDTT sintetizados, mientras que los resultados del microanálisis dan prueba de su pureza.

1.3.1.2.2- Caracterización electroquímica del derivado de EDTT-ANT **93**.

El comportamiento electroquímico del nuevo derivado de EDTT-ANT **93** fue estudiado mediante voltamperometría cíclica empleando diclorometano como disolvente, hexafluorofosfato de tetrabutilamonio como electrolito soporte y platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo, referenciando los potenciales al sistema Fc/Fc^+ (Figura 42, línea continua). El voltamperograma obtenido permite observar un pico de oxidación irreversible a 1.01 V, correspondiente a la formación de cationes radicales de EDTT. Este valor es comparable al potencial de oxidación de la propia molécula de EDTT (**50**) para la que se obtiene un valor de 0.98 V empleando las mismas condiciones (Tabla 4). El valor más alto obtenido para el derivado de EDTT-ANT **93** se puede explicar por la proximidad de la unidad aceptora de AQ al anillo aromático de EDTT, que reduce así la densidad electrónica del mismo de modo análogo a lo ocurrido en el caso del EDOT-ANT **88**. No obstante, el valor del potencial de oxidación para el derivado de EDTT-ANT **93** es inferior al observado para su análogo de EDOT-ANT **88** (1.16 V)

(Figura 42, línea rayada) debido a la mayor capacidad electrodonadora de los átomos de azufre respecto a los de oxígeno.¹²¹

En la zona de potenciales negativos del voltamperograma se pueden apreciar las dos ondas de reducción de la unidad de ANT. Para el derivado de EDTT-ANT **93** se han encontrado valores de $E^1_{1/2} = -1.48$ V y $E^2_{1/2} = -1.88$ V. Estos valores son muy similares a los obtenidos para el derivado de EDOT-ANT **88** ($E^1_{1/2} = -1.49$ V) y ligeramente más negativos que los de la referencia de ANT **104** ($E^1_{1/2} = -1.38$ V), mostrando el efecto electrodonador de los anillos de EDOT y de EDTT.

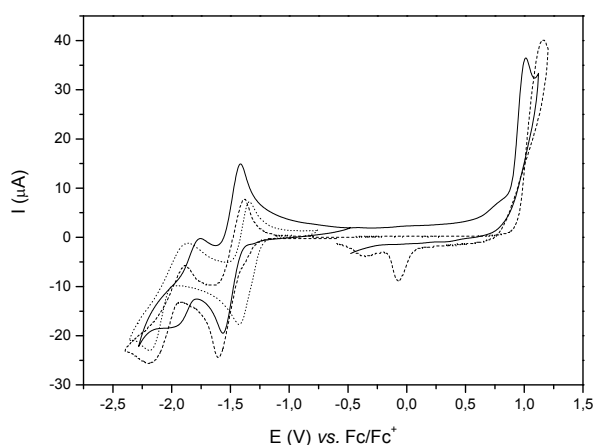


Figura 42. Voltamperogramas cíclicos del derivado EDTT-ANT **93** (línea continua) y de las referencias EDOT-ANT **88** (línea rayada) y ANT **104** (línea punteada) en diclorometano/TBAHFP (0.1 M) a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc⁺.

1.3.1.2.3- Polimerización electroquímica del derivado de EDTT-ANT **93**.

La polimerización electroquímica del derivado de EDTT-ANT **93** (Esquema 19) se llevó a cabo mediante sucesivos barridos de potencial entre -0.35 y 1.05 V (Figura 43). De manera similar a los derivados de EDOT, el crecimiento de las cadenas poliméricas en los derivados de EDTT tiene lugar únicamente a través de

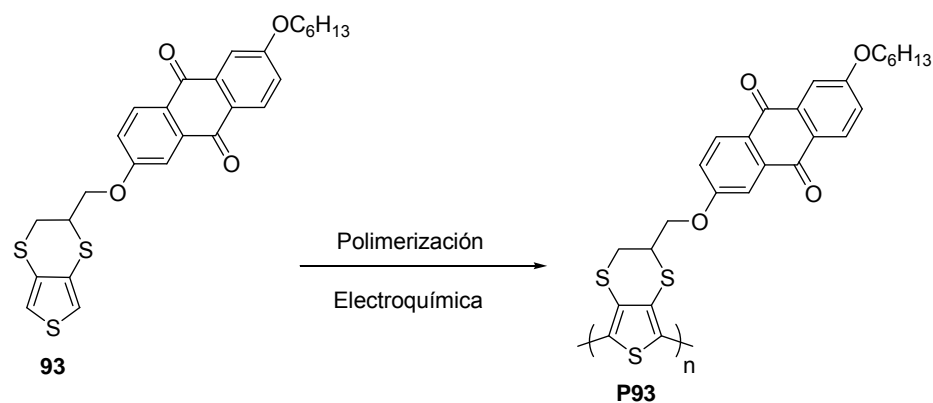
121. (a) H. J. Spencer, P. J. Skabara, M. Giles, I. McCulloch, S. J. Coles, M. B. Hurthouse, *J. Mater. Chem.*, **2005**, *15*, 4783; (b) H. Randriamahazaka, G. Sini, F. Van Tran, *J. Phys. Chem. C*, **2007**, *111*, 4553.

acoplamientos entre las posiciones α de los anillos de tiofeno, debido a que las posiciones β están bloqueadas por el puente etilenditía. El crecimiento del polímero queda reflejado por la aparición de una nueva onda a un potencial inferior al de oxidación del monómero que va incrementando su intensidad a medida que aumenta el número de ciclos (Figura 43).

Compuesto	$E_{1/2 \text{ red2}} \text{ (V)}$	$E_{1/2 \text{ red1}} \text{ (V)}$	$E^{\text{p}}_{\text{ox}} \text{ (V)}$
EDTT-ANT (93)	-1.88	-1.48	1.01
EDOT-ANT (88)	-2.04	-1.49	1.16
ANT (104)	-2.02	-1.38	
EDTT (50)			0.98

Tabla 4. Propiedades electroquímicas de los derivados EDTT-ANT **93**, EDOT-ANT **88** y de las referencias **50** y **104**. Medidas realizadas en DCM/TBAHFP (0.1 M) (100mV/s) vs. Fc/Fc⁺.

Pese a la aparente similitud entre la polimerización de los derivados de EDOT y de EDTT, el mecanismo del proceso de electrodeposición del PEDTT es diferente respecto al del PEDOT.^{121b} Junto con el crecimiento tridimensional del polímero, existe una cierta contribución de crecimiento bidimensional para el PEDOT que no se observa en el PEDTT. La ausencia de este mecanismo bidimensional durante la electrogeneración del PEDTT se debe al elevado ángulo diedro entre las unidades de tiofeno de la cadena polimérica, provocado por el impedimento estérico de los átomos de azufre, más voluminosos que los de oxígeno. Este comportamiento contrasta con la planaridad observada en los oligómeros de EDOT. Para el derivado de EDTT-ANT **93**, la presencia de la unidad de ANT debe aumentar todavía más el ángulo diedro, por lo que es de esperar un polímero más soluble que el análogo de EDOT-ANT **88**. De hecho, mientras que el polímero **P88** queda fuertemente adherido a la superficie del electrodo de trabajo, el derivado de PEDTT **P93** tiende a separarse del electrodo después de varios ciclos de caracterización.



Esquema 19 Polimerización electroquímica del derivado de EDTT-ANT **93**.

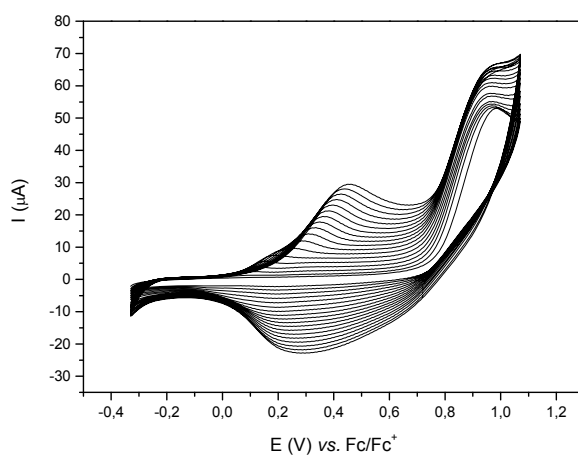


Figura 43. Polimerización electroquímica del derivado EDTT-ANT **93** (15 ciclos) en diclorometano/TBAHFP (0.1 M) a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc⁺.

1.3.1.2.4- Caracterización electroquímica del derivado de PEDTT-ANT **P93**.

El polímero electrogenerado sobre un electrodo de platino **P93** fue caracterizado en una disolución de acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M), en ausencia de monómero, y los potenciales fueron referenciados al sistema Fc/Fc⁺ (Figura 44, línea continua). El voltamperograma obtenido permite apreciar la onda de oxidación del PEDTT a 0.55 V (Tabla 5), valor similar al obtenido por el polímero de PEDTT sin ningún tipo de modificación (0.56 V), así como al existente en la literatura.^{121b} Por tanto, el valor del potencial para el pico de oxidación del polímero PEDTT-ANT **P93** es superior al observado para el análogo de PEDOT-ANT **P88**, a pesar de que el fenómeno contrario se observa para el monómero. Este resultado confirma que la estructura no plana del PEDTT dificulta la conjugación entre los anillos de EDTT de la cadena polimérica, a diferencia del PEDOT donde son importantes las interacciones S-O, y por tanto el nivel de energía HOMO no sufre una modificación tan significativa como la del EDOT después del proceso de polimerización.¹²¹

Compuesto	E _{1/2 red2} (V)	E _{1/2 red1} (V)	E ^p _{ox} (V)
PEDTT-ANT (P93)	-1.90	-1.30	0.55
PEDOT-ANT (P88)	-1.99	-1.45	-0.03
PEDTT			0.56

Tabla 5. Propiedades electroquímicas del PEDTT-ANT **P93**, PEDOT-ANT **P88** y de la referencia **PEDTT**. Medidas realizadas en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M) (100mV/s) vs. Fc/Fc⁺.

En la zona de potenciales negativos, el derivado de PEDTT-ANT **P93** muestra dos ondas a E¹_{1/2} = -1.30 V y E²_{1/2} = -1.90 V (Figura 44, línea continua). Estos valores son menos negativos que los obtenidos para el derivado de PEDOT-ANT **P88** (E¹_{1/2} = -1.45 V y E²_{1/2} = -1.99 V) (Figura 44, línea discontinua), reflejando la mayor capacidad electrodadora del PEDOT respecto al PEDTT. No obstante, es destacable nuevamente el comportamiento dador-aceptor observado para el derivado de PEDTT-ANT **P93**, ya que las unidades aceptoras mantienen su

electroactividad en la película de polímero. Este comportamiento es similar al observado para el PEDOT, pero difiere del normal del politiofeno en el que la transferencia de carga desde la superficie del electrodo a las unidades incorporadas al polímero es poco frecuente.¹²²

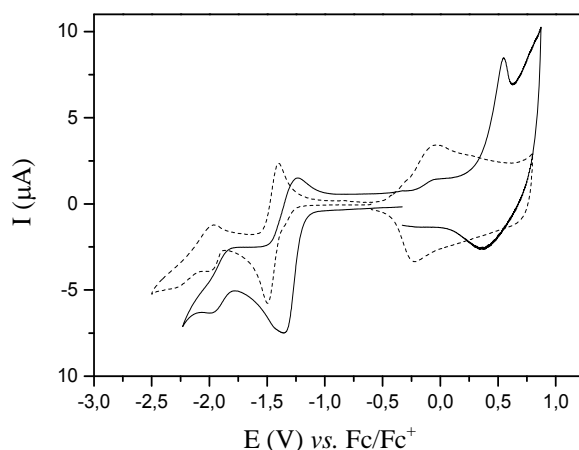


Figura 44. Voltamperogramas cíclicos del derivado de PEDTT-ANT **P93** (línea continua) en comparación con el de PEDOT-ANT **P88** (línea rayada) en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M) a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc^+ .

1.3.1.2.5- Estudio de las propiedades ópticas de los derivados de EDTT-ANT **93** y PEDTT-ANT **P93**.

El espectro de absorción del derivado de EDTT-ANT **93** (Figura 45, línea continua) en diclorometano corresponde aproximadamente a la superposición de sus unidades constituyentes de ANT (línea rayada) y de EDTT (línea punteada). Este comportamiento indica una mínima interacción entre ambas unidades en el estado fundamental, consistente con el resultado observado en la caracterización electroquímica. Por tanto, en comparación con el monómero análogo de EDOT-ANT **88** (Figura 32) se observa un comportamiento similar.

122. (a) D. Ofer, R. M. Crooks, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 7869; (b) P. Bäuerle, K. U. Gaudlk, G. Götz, *Springer Ser. Solid State Sci.*, **1992**, *107*, 384.

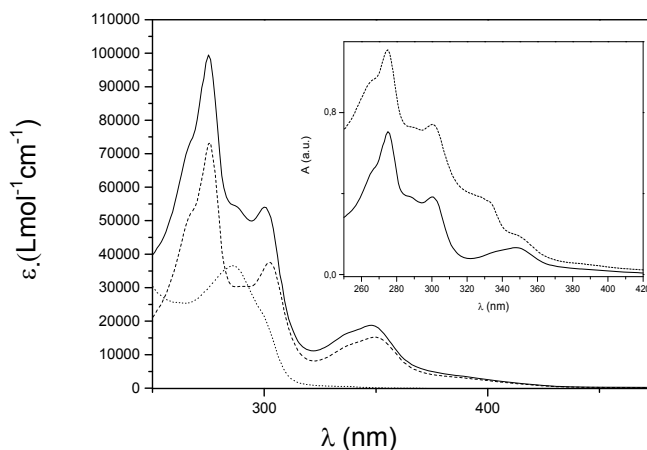


Figura 45. Espectro UV-Vis del monómero EDTT-ANT **93** (línea continua) y de sus referencias ANT **104** (línea rayada) y EDTT **50** (línea punteada) en diclorometano. Esquina superior derecha: Espectro UV-Vis del monómero **93** (línea continua) en comparación con el del polímero **P93** (línea rayada) en diclorometano.

En este caso las películas electrogeneradas de polímero **P93** fueron lo suficientemente solubles en diclorometano como para registrar su espectro de absorción en disolución, a diferencia de las obtenidas para el polímero de PEDOT-ANT **P88** que resultaron insolubles. En la parte superior derecha de la Figura 45 se pueden observar los espectros de absorción del monómero **93** (línea continua) y del polímero **P93** (línea rayada). Para el polímero **P93**, se encuentra una nueva banda centrada en *ca.* 330 nm que puede ser asignada a la transición $\pi-\pi^*$ de la cadena polimérica de PEDTT. Este valor está desplazado hacia el azul cuando se compara con el del PEDTT sin sustituir, tanto en estado sólido (*ca.* 440 nm)¹²¹ como en disolución (*ca.* 410 nm).⁷⁴ De estos resultados se puede concluir que el grado de planaridad es mayor en estado sólido que en disolución y que para el derivado de PEDTT-ANT **P93** la incorporación de unidades de ANT incrementa el ángulo diedro entre unidades consecutivas de EDTT, con lo que se desplaza la banda de absorción del PEDTT hacia el azul. Comparando la absorción del derivado de PEDTT-ANT **P93** ($\lambda = 330$ nm) con las del PEDOT-ANT **P88** ($\lambda = 635, 678$ nm)

(Figura 33), una vez más se pone de manifiesto que la interacción entre los átomos de azufre de los anillos de tiofeno con los átomos de oxígeno del puente dioxietileno inducen una planaridad en el sistema de PEDOT que no está presente en el PEDTT.¹²¹

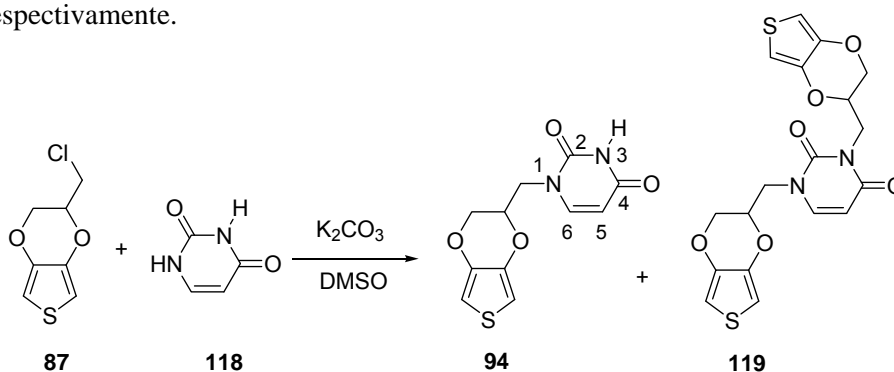
Como conclusiones, destacar que se ha desarrollado una nueva ruta sintética que permite la obtención de derivados funcionalizados de EDTT que pueden ser polimerizados electroquímicamente para dar lugar a los correspondientes derivados de PEDTT. Se ha sintetizado un nuevo derivado de PEDTT funcionalizado con unidades electroceptoras de ANT y del estudio de sus propiedades electroquímicas y ópticas se ha demostrado su carácter dador-aceptor. La comparación entre el polímero PEDTT-ANT y su derivado análogo PEDOT-ANT muestra la influencia que ejercen los sustituyentes en posiciones 3 y 4 del anillo de tiofeno sobre el comportamiento del polímero.

1.3.1.3- PEDOT como sensor para el reconocimiento de bases nucleicas.

Uno de los aspectos menos estudiados del PEDOT es su aplicación como sensor. En este sentido, su electroactividad en agua merece especial atención, ya que se podría explotar esta propiedad de cara a su uso como sensor en medios fisiológicos. Existen algunos ejemplos en los que se ha funcionalizado la molécula de EDOT para obtener monómeros con unidades capaces de reconocer analitos de interés.⁵¹⁻⁵³ Sin embargo, estos ejemplos presentaron serias limitaciones: monómeros que no se pueden electropolimerizar o nula sensibilidad en medio acuoso. Previamente, Bäuerle *et al.* sintetizaron una serie de politiofenos funcionalizados con unidades capaces de reconocer bases nucleicas mediante enlace de hidrógeno.⁴⁵ Sin embargo, estos sistemas sólo pudieron ser empleados en experimentos de reconocimiento en medio orgánico, debido a la incompatibilidad en medio acuoso de la mayoría de los politiofenos. En la siguiente sección se presenta la síntesis y estudio de un nuevo derivado de PEDOT funcionalizado con unidades de uracilo que ha servido para reconocer a su base complementaria, adenina, no sólo en medio orgánico sino también en medio acuoso.

1.3.1.3.1- Síntesis del monómero de EDOT funcionalizado con uracilo.

El derivado de EDOT funcionalizado con una base nucleica de uracilo se sintetizó mediante alquilación del clorometil-EDOT **87** con uracilo (**118**) empleando carbonato potásico como base y dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente (Esquema 20). En general, la alquilación directa del uracilo y sus análogos conduce a mezclas de los productos N,N'-disustituido y monosustituido en su posición más reactiva N-1.¹²³ En nuestro caso, la reacción de alquilación del uracilo **118** con el clorometil-EDOT **87**, en las condiciones antes mencionadas, dio lugar a una mezcla de la que se pudieron aislar el derivado N,N'-disustituido **119** y el monosustituido en la posición N-1 **94** con rendimientos del 14% y 31% respectivamente.



Esquema 20. Síntesis del derivado de EDOT-uracilo **94**.

La alquilación en la posición más reactiva N-1 en el derivado de EDOT-uracilo **94** quedó confirmada por la presencia de un singlete a 8.56 ppm en el espectro de ¹H-RMN así como por una banda intensa a 3187 cm⁻¹ en el espectro FTIR, señales características del grupo imida sin sustituir.¹²⁴ Con el fin de corroborar la sustitución en la posición N-1, se llevaron a cabo experimentos de Efecto Nuclear Overhauser (NOE) y de Correlación Heteronuclear de Enlace Múltiple (HBMC). El experimento NOE indicó una interacción entre el protón H-6 del anillo de uracilo y los protones pertenecientes al grupo metileno directamente unido al N-1. Por el contrario, estos protones no muestran ninguna interacción con el protón H-5 del anillo de uracilo debido a su mayor alejamiento. Adicionalmente, el experimento

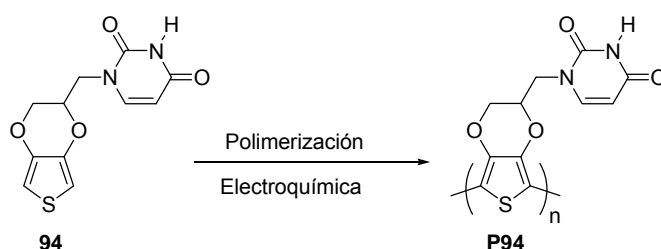
123. F. Wu, M. G. Buhendwa, D. F. Weaver, *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 9307.

124. P. Granjean, R. Benhaddou, R. Granet, P. Krausz, *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 6185.

HBMC reveló una correlación entre el carbono perteneciente al grupo metileno y el protón olefínico H-6 del anillo de uracilo, confirmando nuevamente que la alquilación ocurre en posición 1. La estructura y pureza de los nuevos derivados de EDOT **94** y **119** quedó a su vez confirmada mediante ^{13}C -RMN y análisis elemental.

1.3.1.3.2- Propiedades redox y polimerización electroquímica del monómero EDOT-uracilo **94**.

El comportamiento electroquímico del nuevo monómero de EDOT-uracilo **94** fue estudiado mediante voltamperometría cíclica en diclorometano, TBAHFP como electrolito soporte y platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo referenciando los potenciales frente al sistema ferroceno/ferrocinio. La típica onda de oxidación irreversible del EDOT se puede apreciar a 0.98 V (Figura 46, línea roja), valor comparable al del EDOT-Me **115** ($E_{\text{pa}} = 1.03$ V) medido en las mismas condiciones. La gran tendencia a polimerizar de este monómero (Esquema 21) se pone de manifiesto por el corte de las líneas del voltamperograma después de la oxidación del monómero. Por tanto, al llevar el potencial hacia valores menores, se observa un pico debido a la reducción del polímero electrodepositado. Cuando se barre repetidamente el potencial entre -0.75 y 1.25 V se obtienen películas de polímero electrodepositadas sobre el electrodo de trabajo (Figura 46). El crecimiento del correspondiente polímero queda reflejado por la aparición de una nueva onda a potenciales más bajos que la oxidación del monómero y que aumenta su intensidad a medida que se incrementa el número de ciclos. Mediante el control del número de ciclos, se obtienen películas de polímero de diferente espesor que quedan fuertemente adheridas a la superficie del electrodo de trabajo.



Esquema 21. Polimerización electroquímica del derivado de EDOT-uracilo **94**.

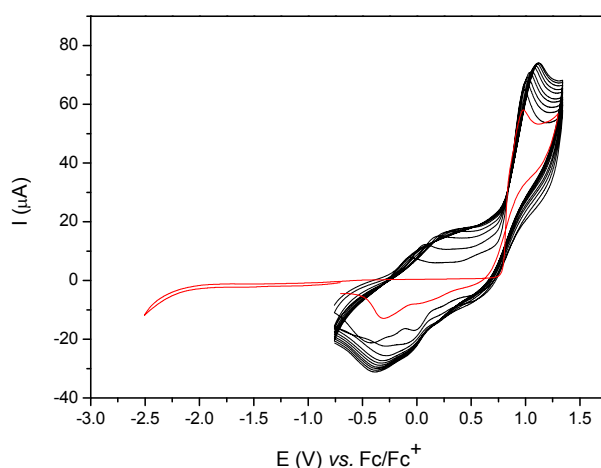


Figura 46. Polimerización electroquímica del derivado de EDOT-uracilo **94** (líneas negras, 10 ciclos) y su caracterización electroquímica (línea roja) en diclorometano/TBAHFP (0.1 M) a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc^+ .

1.3.1.3.3- Caracterización electroquímica y experimentos de reconocimiento del derivado de PEDOT-uracilo **P94**.

El polímero PEDOT-uracilo **P94** fue caracterizado tanto en medio orgánico (diclorometano/TBAHFP, 0.1 M), como en medio acuoso ($\text{H}_2\text{O}/\text{LiClO}_4$, 0.1 M). En los voltamperogramas obtenidos se puede observar la onda ancha correspondiente al proceso de dopado/desdopado del PEDOT (Figura 47). La electroactividad mostrada en agua convierte así al polímero **P94** en un material de interés para el desarrollo de sensores en medios biológicos.

En medio orgánico, el proceso de carga del polímero conjugado, coincidente con la transición del estado semiconductor al conductor, empieza en torno a $E_{\text{lim}} = -0.60 \text{ V vs. Fc/Fc}^+$, mientras que el máximo de corriente se encuentra a $E_{\text{pa}} = -0.20 \text{ V}$ (Figura 47a). Estos valores son similares a los obtenidos para los derivados de PEDOT anteriormente descritos **P88-P90**. Para la caracterización de **P94** en medio acuoso, valores de $E_{\text{lim}} = -0.28 \text{ V}$ y $E_{\text{pa}} = 0.18 \text{ V (vs. Ag/AgCl)}$ fueron encontrados

(Figura 47b). En ambos casos se observó una variación lineal de la intensidad de corriente al aumentar la velocidad de barrido, indicando que el polímero queda bien adherido a la superficie del electrodo de trabajo.

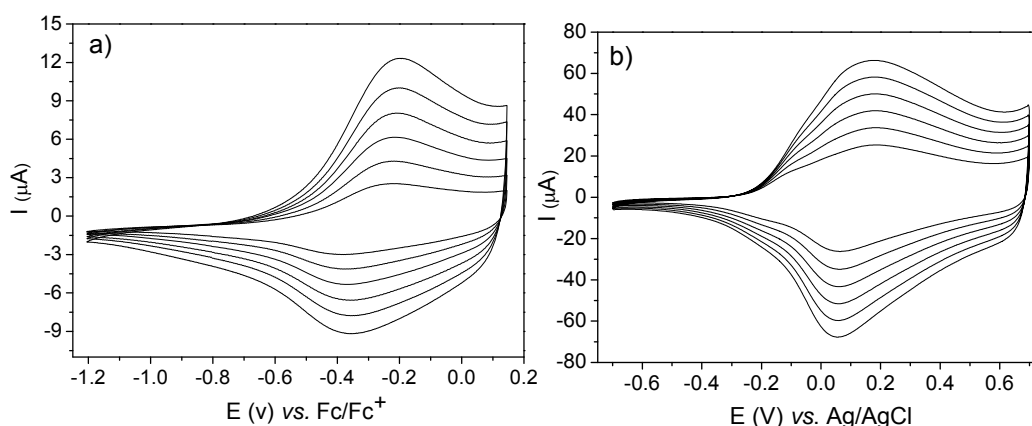


Figura 47. Caracterización electroquímica del derivado de PEDOT-uracilo **P94**: a) diclorometano/TBAHFP (0.1 M) a diferentes velocidades de barrido (60, 80, 100, 120, 140, 160 mV/s), potenciales vs. Fc/Fc⁺. b) H₂O/LiClO₄ (0.1 M) a diferentes velocidades de barrido (150, 200, 250, 300, 350, 400 mV/s), potenciales vs. Ag/AgCl.

La estabilidad electroquímica del polímero **P94** frente al número de barridos fue analizada en ambos medios. Para el medio acuoso se mantiene el 94 % de la electroactividad después de 100 barridos (Figura 48a), mientras que en medio orgánico ésta se retiene en un 97 % para el mismo número de ciclos (Figura 48b). Por tanto, el derivado de PEDOT-uracilo **P94** presenta una excelente estabilidad electroquímica para llevar a cabo experimentos de reconocimiento tanto en diclorometano como en agua.

Con el fin de investigar el efecto que la presencia de la base nucleica complementaria al uracilo ejerce sobre las propiedades electrónicas del polímero **P94**, se registraron voltamperogramas en presencia de diferentes concentraciones del derivado de adenina **95a**^{45b} en diclorometano y de la molécula de adenina (**95b**) en agua (Esquema 22). A pesar de que la unidad de uracilo está electrónicamente desacoplada de la cadena polimérica conjugada, la respuesta electroquímica del PEDOT está fuertemente influenciada por la presencia de la base nucleica

complementaria en concentración milimolar para ambos medios, lo que pone de manifiesto el interés del material. También se observó un continuo desplazamiento del valor de E_{pa} hacia potenciales más positivos, así como un cambio en la electroactividad global en la onda del PEDOT (Figuras 49a y 49b).

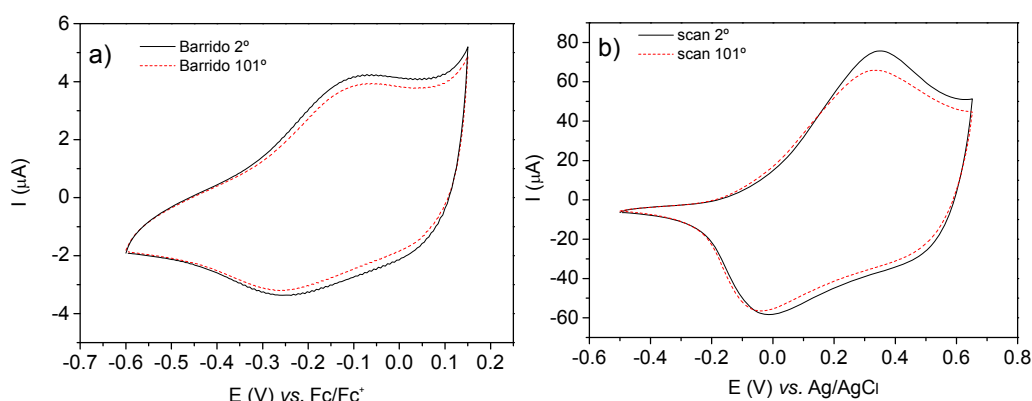


Figura 48. Pérdida de electroactividad del derivado de PEDOT-uracilo **P94** después de 100 ciclos: a) diclorometano/TBAHFP (0.1 M) a 100 mV/s. Potenciales vs. Fc/Fc^+ . b) $H_2O/LiClO_4$ (0.1 M) a 100 mV/s. Potenciales vs. $Ag/AgCl$.

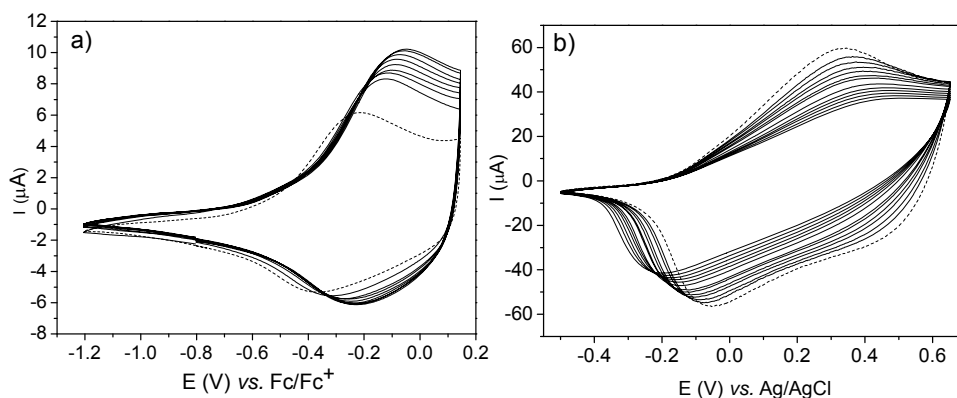
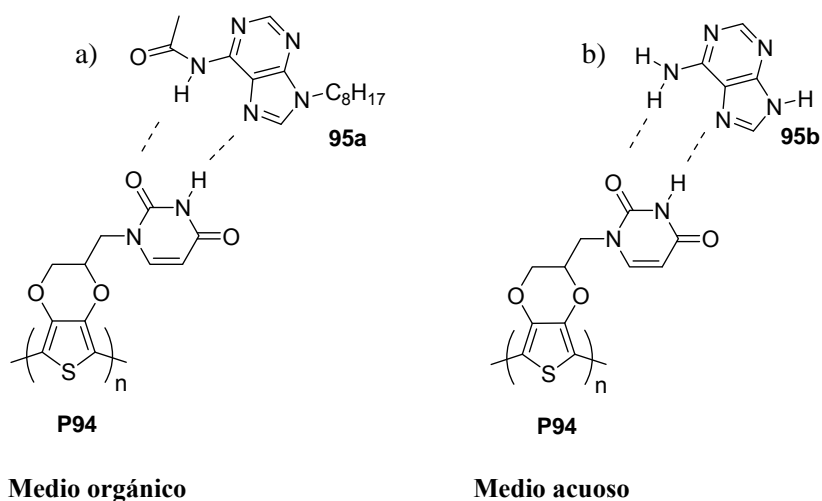


Figura 49. Caracterización electroquímica del derivado de PEDOT-uracilo **P94** a 100 mV/s: a) en presencia del derivado de adenina **95a**, $c = 0$ (línea rayada) hasta $c = 3.75$ mmol/L en diclorometano/TBAHFP (0.1 M), potenciales vs. Fc/Fc^+ ; b) en presencia de adenina (**95b**), $c = 0$ (línea rayada) hasta $c = 6.19$ mmol/L en $H_2O/LiClO_4$ (0.1 M), potenciales vs. $Ag/AgCl$.

Estos efectos pueden ser explicados como consecuencia de la formación de enlaces de hidrógeno entre las bases complementarias de adenina y la superficie del polímero (Esquema 22), dando lugar a la formación de una barrera de potencial. Durante el proceso de carga del polímero, esta barrera de potencial dificulta la difusión de contraiones dentro de la película de polímero, con lo que se incrementa el potencial de oxidación y se producen cambios en la electroactividad global.⁴⁵



Esquema 22. Formación de enlaces de hidrógeno entre el polímero PEDOT-uracilo **P94** y la base nucleica complementaria de adenina: a) **95a** en medio orgánico, b) **95b** en medio acuoso.

La variación de los valores de ΔE_{pa} frente a las distintas concentraciones de base nucleica complementaria de adenina **95a**^{45b} en diclorometano y **95b** en agua se representan en las Figuras 51a y 51b respectivamente. Para comprobar la especificidad de la unión, se investigaron independientemente las interacciones entre el PEDOT-uracilo **P94** y las bases nucleicas no complementarias de uracilo (**120**^{45b} en DCM y **118** en agua) y citosina (**121a**^{45b} en DCM y **121b** en agua) (Figura 50).

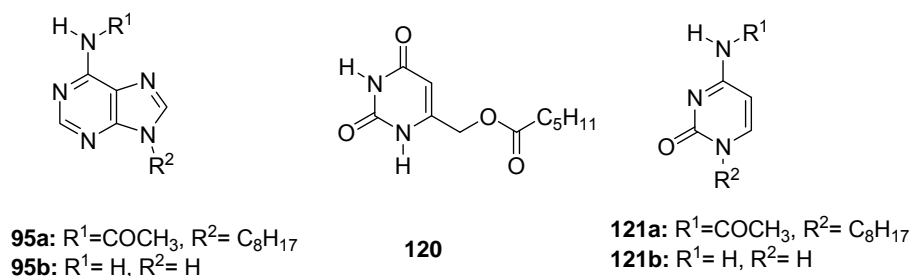


Figura 50. Estructura de las bases nucleicas empleadas en los experimentos de reconocimiento.

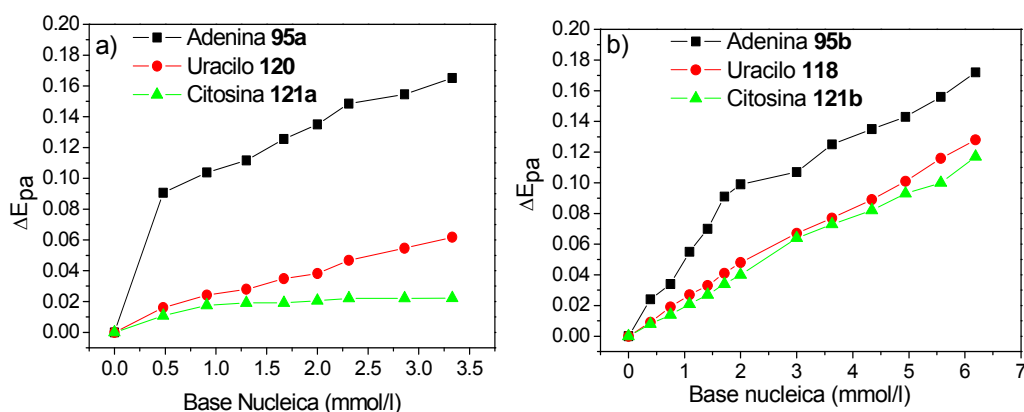


Figura 51. a) Representación de ΔE_{pa} frente a la concentración de base nucleica de adenina **95a** (cuadrados negros), uracilo **120** (círculos rojos) y citosina **121a** (triángulos verdes) en medio orgánico. b) Representación de ΔE_{pa} frente a la concentración de base nucleica de adenina **95b** (cuadrados negros), uracilo **118** (círculos rojos) y citosina **121b** (triángulos verdes) en medio acuoso.

Como resultado, se encontró que en medio orgánico el efecto producido por la presencia de base complementaria derivada de adenina **95a** sobre el valor de E_{pa} es mucho mayor que el observado para las otras nucleobases no complementarias **120** y **121a** (Figura 51a). Sin embargo, este efecto es menor en medio acuoso, indicando una menor selectividad en este electrolito (Figura 51b). Respecto a la sensibilidad, se observa un valor de ΔE_{pa} de aproximadamente 0.10 V para una

concentración de 0.5 mmol/l de adenina **95a** en medio orgánico, mientras que para la misma concentración de adenina **95b** en electrolito acuoso se encontró un valor de ΔE_{pa} de 0.02 V. Ambos efectos, la disminución en medio acuoso de la selectividad por un lado y la menor sensibilidad por otro, se pueden justificar por la capacidad que también presenta el agua para formar enlaces de hidrógeno con las unidades de uracilo y de adenina.

Con el propósito de analizar los experimentos de reconocimiento en mayor detalle, se representaron los cambios en la electroactividad global (calculada mediante integración de los voltamperogramas) frente a la concentración de base nucleica (Figuras 52a y 52b). En medio orgánico, se obtiene un cambio en la electroactividad de aproximadamente el 20% para una concentración de adenina **95a** de 0.5 mmol/L. En medio acuoso, este cambio es de *ca.* 7% para la misma concentración de base nucleica complementaria **95b**, confirmando así la menor sensibilidad en medio acuoso por el efecto competitivo de formación de enlaces de hidrógeno que ejerce el agua.

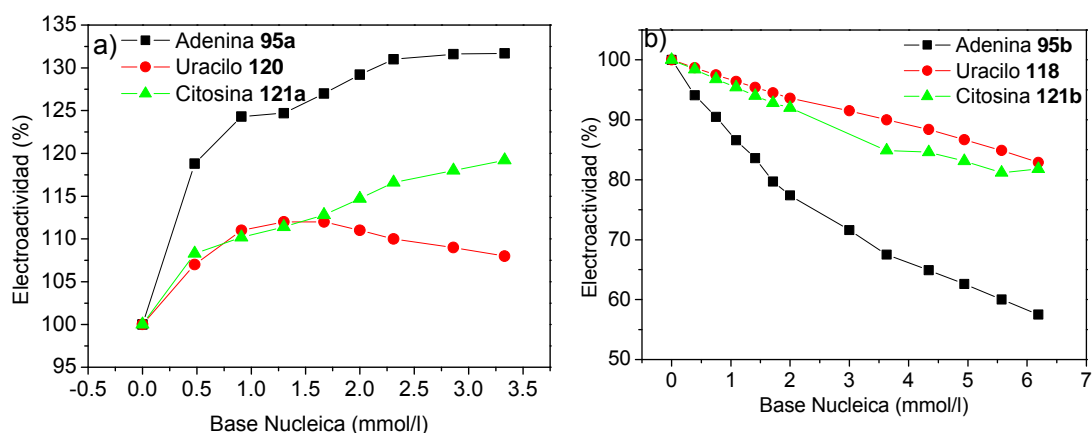


Figura 52. a) Representación del cambio en la electroactividad frente a la concentración de base nucleica de adenina **95a** (cuadrados negros), uracilo **120** (círculos rojos) y citosina **121a** (triángulos verdes) en medio orgánico. b) Representación del cambio en la electroactividad frente a la concentración de base nucleica de adenina **95b** (cuadrados negros), uracilo **118** (círculos rojos) y citosina **121b** (triángulos verdes) en medio acuoso.

Como experimento de control, se utilizaron electrodos recubiertos con PEDOT (sin ningún tipo de modificación en su estructura) para someterlos a los mismos experimentos en presencia de las bases nucleicas **95a**, **120** y **121a** en medio orgánico y **95b**, **118** y **121b** en medio acuoso. En ninguno de los casos se observó un efecto significativo sobre la respuesta electroquímica del PEDOT, probando que para el derivado de PEDOT-uracilo **P94** los cambios en los parámetros electroquímicos se deben a la formación de enlace de hidrógeno entre el polímero y las bases nucleicas complementarias.

Como conclusión, se ha llevado a cabo la obtención de electrodos modificados con un derivado de PEDOT funcionalizado con unidades de uracilo (**P94**) a partir del correspondiente monómero **94**. La adición de bases nucleicas en diferentes concentraciones produce cambios en el comportamiento electroquímico del PEDOT, siendo estos cambios mayores en presencia de la base nucleica complementaria de adenina debido a su complementariedad. Además, en comparación con otros derivados de politiofeno publicados anteriormente, se han obtenido mejores resultados en términos de compatibilidad en medio acuoso. Estos resultados abren la posibilidad de incorporar oligonucleótidos en el PEDOT para la construcción de sensores amperométricos de oligonucleótidos y ADN.

1.3.2 Síntesis y estudio electroquímico de polímeros de bajo gap.

Como ya se ha mencionado, los polímeros de bajo gap son actualmente objeto de un gran número de estudios debido a sus potenciales aplicaciones como materiales para la fabricación de dispositivos fotovoltaicos, transistores de efecto campo o dispositivos electrocrómicos.⁷⁶ Para la optimización de los dispositivos es importante controlar tanto el valor del gap como los niveles de energía a los que se encuentran el HOMO y el LUMO con respecto a los electrodos empleados.¹²⁵ Como ya se comentó en los antecedentes, una de las aproximaciones más empleadas para la obtención de polímeros de bajo gap electropolimerizables consiste en alternar una unidad electrodadora con otra electroaceptora. De esta manera, se puede reducir el gap debido a una transferencia de carga intramolecular en la cadena polimérica.¹²⁶ En la siguiente sección, se presenta una nueva ruta sintética para obtener polímeros de bajo gap mediante polimerización electroquímica. A diferencia de los derivados de PEDOT presentados anteriormente, en los que la unión del fragmento dador y el aceptor se produce sin conjugación directa, en este nuevo tipo de materiales las unidades electroceptoras de naftaleno y perileno están directamente conjugadas a la cadena polimérica.

1.3.2.1- Síntesis de monómeros.

En primer lugar, se llevó a cabo la síntesis del diaminotertiofeno **78** (Esquema 23),¹²⁷ necesario para la obtención de los dos monómeros objetivo **96** y **97**. Para ello, el 2,5-dibromotiofeno (**122**), reactivo comercial, fue nitrado en las posiciones 3 y 4 para dar lugar al 2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofeno (**123**).¹²⁸ El acoplamiento de Stille entre el compuesto dibromado **123** y el tributilestannil-tiofeno **124** permitió obtener el dinitrotertiofeno **125**,^{97,127} empleando como catalizador $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ y THF como disolvente. Posteriormente, la reducción de los grupos nitro del compuesto **125** mediante el tratamiento con estaño en una mezcla EtOH/HCl dio

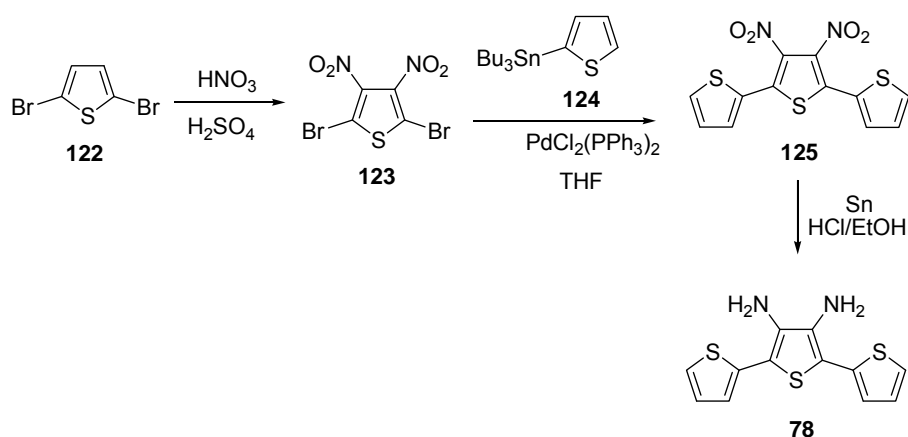
125. B. C. Thompson, Y. -G. Kim, T. D. McCarley, J. R. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12714.

126. J. Casado, R. Ponce-Ortiz, M. C. Ruíz-Delgado, V. Hernández, J. T. López-Navarrete, J. -M. Raimundo, P. Blanchard, M. Allain, J. Roncali, *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*, 16616.

127. J. L. Reddinger, J. R. Reynolds, *Chem. Mater.*, **1998**, *10*, 1236.

128. D. D. Kenning, K. A. Mitchell, T. R. Calhoun, M. R. Funfar, D. J. Sattler, S. C. Rasmussen, *J. Org. Chem.*, **2002**, *67*, 9073.

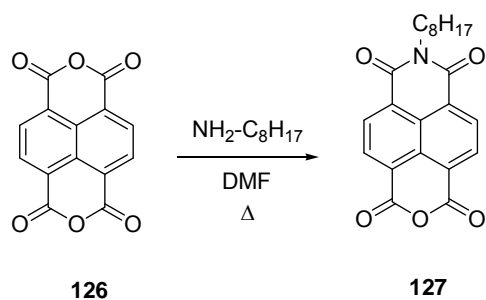
lugar al diaminotertiofeno **78**, que presenta la funcionalidad adecuada para hacerlo reaccionar con los derivados de los ácidos tetracarboxílicos de naftaleno **127**¹²⁹ y perileno **132**.



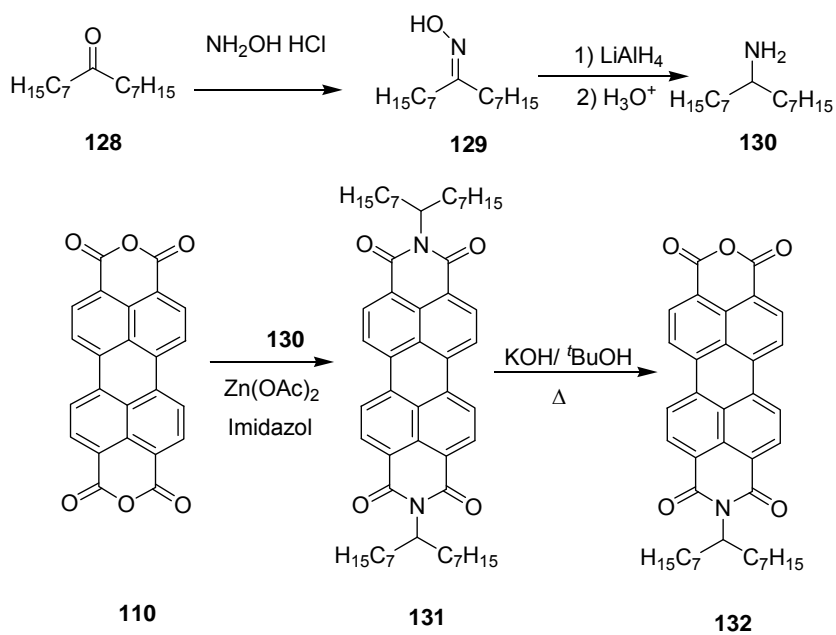
Esquema 23. Síntesis del 3',4'-diamino-2,2':5',2''-tertiofeno (**78**).

Los derivados de naftaleno **127** y perileno **132** se obtuvieron mediante rutas sintéticas diferentes. Así, mientras que para el derivado de naftaleno la imidación se llevó a cabo en un solo paso a partir del dianhidrido naftalenotetracarboxílico comercial **126**, para el derivado de perileno **132** se obtiene un mayor rendimiento global si se realiza la hidrólisis parcial del derivado disustituido siguiendo una metodología análoga a la presentada en el Esquema 13. Así, el dianhidrido naftalenotetracarboxílico **126** fue tratado con octilamina en condiciones de control estequiométrico para dar lugar al derivado de naftaleno **127** tras su purificación cromatográfica (Esquema 24) mientras que el derivado de perileno **132** se obtuvo análogamente a **112** (Esquema 25).

129. S. R. Greenfield, W. A. Svec, D. Gosztola, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, *118*, 6767.



Esquema 24. Síntesis del derivado de naftaleno **127**.



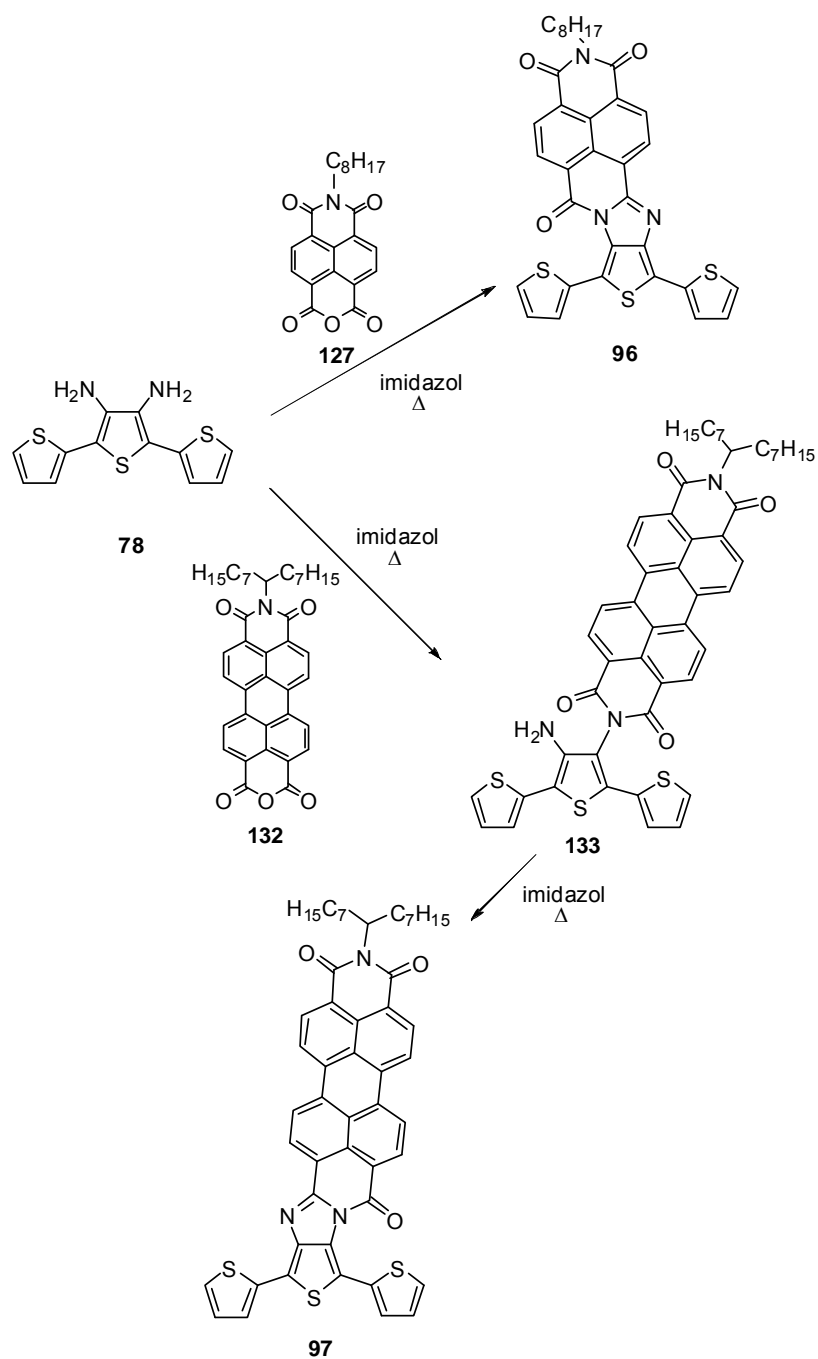
Esquema 25. Síntesis del derivado de perileno **132**.

La síntesis de derivados de perileno o de naftaleno con conjugación extendida, por estar directamente conjugados con anillos aromáticos, se puede llevar a cabo mediante reacción de *o*-arildiaminas con anhídridos derivados de los ácidos tetracarboxílicos de naftaleno o perileno.¹⁰⁶ De este modo, es posible emplear dos

de estos grupos ácido carboxílico para la introducción de cadenas alquílicas solubilizantes, en forma de imida como vimos anteriormente, mientras que los otros dos grupos ácido carboxílico van a posibilitar su fusión con la *o*-diamina **78**. Siguiendo esta estrategia, se pudieron sintetizar los monómeros de naftalenoamidina-monoimida-tertiofeno NFT-3T **96** y perilenoamidina-monoimida-tertiofeno PR-3T **97** (Esquema 26).

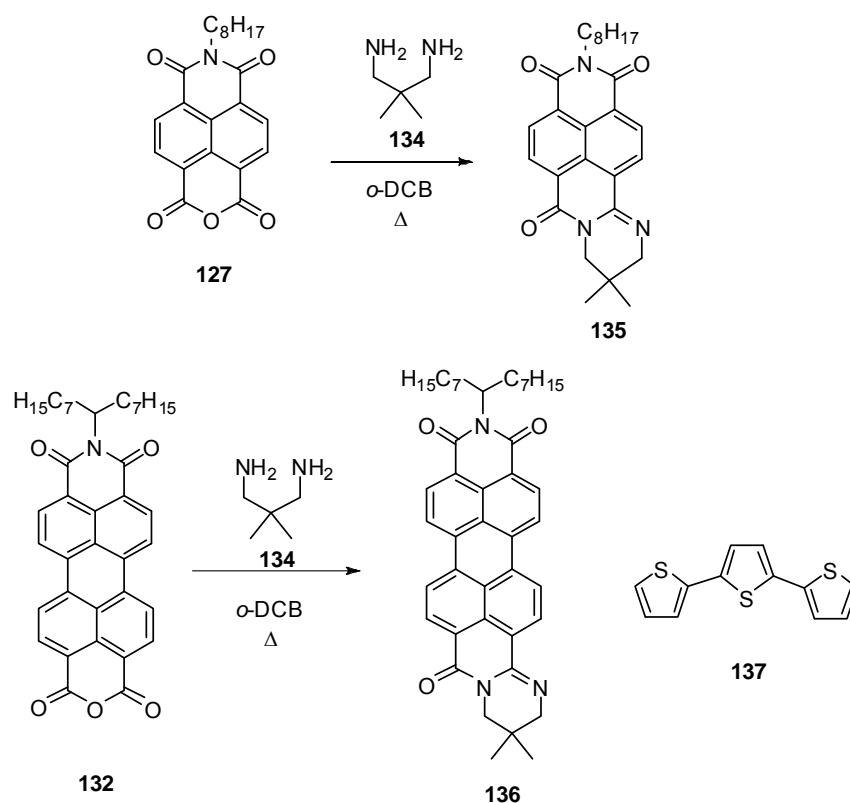
Una vez obtenidos los derivados de naftaleno **127** y perileno **132** se procedió a su unión con el diaminotertiofeno **78**, para obtener los correspondientes derivados polimerizables de tertiofeno directamente fusionados a través del anillo central con unidades aceptoras de naftaleno y perileno (Esquema 26). Así, el diaminotertiofeno **78** fue tratado con el anhídrido derivado del ácido naftalenodicarboxílico **127** en presencia de imidazol para dar lugar al monómero **96** con un rendimiento del 45%. La reacción transcurre probablemente a través de la bisimida correspondiente como intermedio, que no se aísla, y que posteriormente experimenta en el medio de reacción un proceso de condensación entre el grupo amino libre y el grupo carbonilo con pérdida de una molécula de agua. Por otra parte, el tratamiento del diaminotertiofeno **78** con el derivado del ácido perilenodicarboxílico **132**, empleando las mismas condiciones de reacción, sí permitió aislar la bisimida intermedia tertiofeno-perilenobisimida **133** como producto mayoritario, obteniéndose también trazas del monómero **97**.

Aunque alargando el tiempo de reacción entre el diaminotertiofeno **78** y el derivado del ácido perilenodicarboxílico **132** se favorece la formación directa del monómero **97**, resulta más conveniente el aislamiento del derivado **133** y su posterior reacción en las mismas condiciones por motivos de purificación. De esta manera, se obtiene un rendimiento global para las dos etapas de síntesis del monómero **97** del 13%, debido fundamentalmente al tedioso proceso de purificación.



Esquema 26. Síntesis de los monómeros NFT-3T 96 y PR-3T 97.

Los compuestos de referencia de naftalenoamidina-monoimida **135** y perilenoamidina-monoimida **136** fueron preparados mediante condensación de los respectivos derivados **127** y **132** con 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano (**134**) calentando a reflujo en *o*-diclorobenceno (*o*-DCB) (Esquema 27).



Esquema 27. Síntesis de los compuestos de referencia **135** y **136** y estructura de la referencia de tertiofeno **137**.

La estructura de los monómeros **96** y **97** quedó confirmada por las técnicas de caracterización habituales. Los espectros de ^1H -RMN muestran características comunes para los dos monómeros debido a la similitud de las estructuras. Así, los protones aromáticos de la unidad de tertiofeno aparecen como un duplete de

dupletes, entre 7.38 y 6.31 ppm para el monómero **97** y 7.50 y 7.06 ppm para el monómero **96**. Además, los protones aromáticos del anillo de naftaleno aparecen como dupletes ($J= 7.7$ Hz) entre 8.75 y 8.59 ppm y los de perileno como dupletes o multipletes entre 8.12 y 7.56 ppm. También son característicos los protones del carbono unido al nitrógeno imida. Éstos aparecen como un triplete ($J= 7.4$ Hz) centrado en 4.14 ppm para el monómero **96** y como un multiplete centrado en 5.11 ppm para el monómero **97**, integrando el número de protones esperado.

Los espectros de FTIR muestran las bandas características del grupo amidina a 1668 y 1705 cm^{-1} para el monómero **96** y a 1654 y 1695 cm^{-1} para el monómero **97**. También son visibles las absorciones típicas del anillo de naftaleno a 1598 cm^{-1} y las del anillo de perileno a 1578 y 1593 cm^{-1} . Los espectros de ^{13}C -RMN y de espectrometría de masas así como los microanálisis confirman las estructuras y pureza de los nuevos monómeros obtenidos.

1.3.2.2- Estudio electroquímico de monómeros.

Los nuevos monómeros sintetizados fueron caracterizados mediante voltamperometría cíclica en diclorometano, usando TBAHFP (0.1 M) como electrolito soporte y platino como electrodo de trabajo y de referencia, referenciando los potenciales al sistema ferroceno/ferrocenino (Figuras 53 y 54). En la parte de potenciales negativa del voltamperograma del monómero NFT-3T **96** (Figura 53) pueden apreciarse las dos ondas de reducción reversibles de la unidad de naftalenoamidina a $E^1_{1/2} = -1.08$ V y $E^2_{1/2} = -1.45$ V, valores desplazados positivamente respecto a la referencia **135** ($E^1_{1/2} = -1.32$ V y $E^2_{1/2} = -1.78$ V). Para el monómero PR-3T **97** (Figura 52) las ondas de reducción reversibles de la unidad de perilenoamidina ($E^1_{1/2} = -1.07$ V y $E^2_{1/2} = -1.23$ V) también aparecen positivamente desplazadas respecto a su referencia **136** ($E^1_{1/2} = -1.22$ V y $E^2_{1/2} = -1.44$ V) (Tabla 6).

En la zona de potenciales positivos se pueden observar los picos de oxidación irreversibles de las unidades de tertiofeno para los dos monómeros **96** y **97** a $E^p_{\text{ox}} = 0.60$ y 0.54 V respectivamente. Estos valores aparecen desplazados a potenciales inferiores respecto al de la referencia de tertiofeno (3T) **137**, para el que se obtiene un valor de $E^p_{\text{ox}} = 0.67$ V (Tabla 6). Tanto el desplazamiento anódico en la

reducción como el catódico en la oxidación, observados para los dos monómeros **96** y **97** respecto a las referencias **135**, **136** y **137**, se pueden atribuir a la conjugación directa entre las dos unidades electroactivas. Así, la presencia del oligómero electrodador de tertiofeno aumenta la capacidad electroaceptora de los grupos laterales mientras que la presencia de estos últimos incrementa la capacidad electrodadora del fragmento oligomérico. Merece la pena destacar que este hecho se debe a la conjugación directa entre ambas unidades electroactivas, en contraposición a lo observado para los derivados presentados anteriormente en los que no existía esa conjugación directa entre ambas unidades. Del comienzo de los procesos de oxidación y reducción se puede determinar un gap electroquímico de 1.5 eV para el derivado de naftaleno **96** y de 1.4 eV para el monómero de perileno **97**.

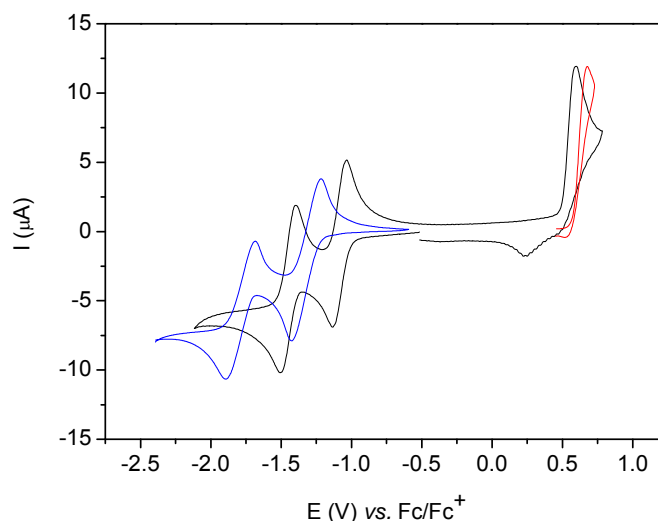


Figura 53. Voltamperogramas cíclicos del derivado de NFT-3T **96** (línea negra) y de las referencias de NFT **135** (línea azul) y tertiofeno **137** (línea roja) en diclorometano/TBAHFP (0.1 M) a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc⁺.

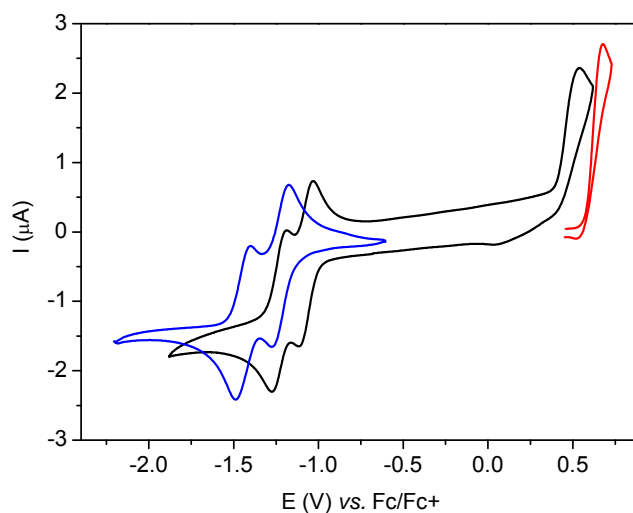


Figura 54. Voltamperogramas cíclicos del derivado de PR-3T **97** (línea negra) y de las referencias de PR **136** (línea azul) y tertiofeno **137** (línea roja) en diclorometano/TBAHFP (0.1 M) a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc⁺.

Compuesto ^a	E ² _{1/2} (V)	E ¹ _{1/2} (V)	E ^p _{ox} (V)	E _g (eV)
NFT-3T 96	-1.45	-1.08	0.60	1.5
PR-3T 97	-1.23	-1.07	0.54	1.4
NFT 135	-1.78	-1.32		
PR 136	-1.44	-1.22		
3T 137			0.67	

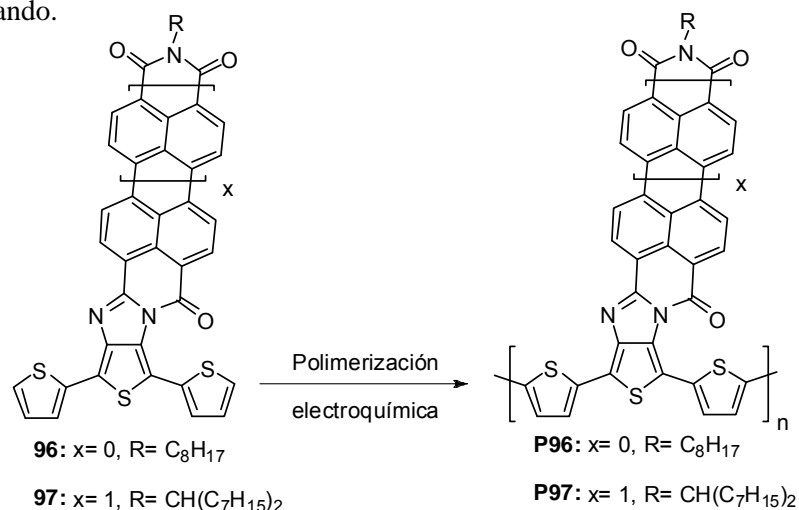
^a DCM/TBAHFP (0.1 M) (100mV/s) vs. Fc/Fc⁺

Tabla 6. Propiedades electroquímicas de los monómeros **96** y **97** y de las referencias **135**, **136** y **137**.

1.3.2.3- Polimerización electroquímica y estudio de los correspondientes polímeros.

La síntesis de los polímeros **P96** y **P97** (Esquema 28) se llevó a cabo barriendo el potencial de disoluciones de los monómeros **96** y **97** en los rangos -0.52 y 0.80 V

y -0.65 y 0.63 V (vs. Fc/Fc^+) respectivamente (Figuras 55 y 56). El crecimiento de los polímeros se pone de manifiesto por la aparición de una nueva onda a un potencial inferior al de oxidación del monómero que crece en intensidad a medida que aumenta el número de ciclos y que corresponde al polímero que se va formando.



Esquema 28. Síntesis de los polímeros **P96** y **P97**.

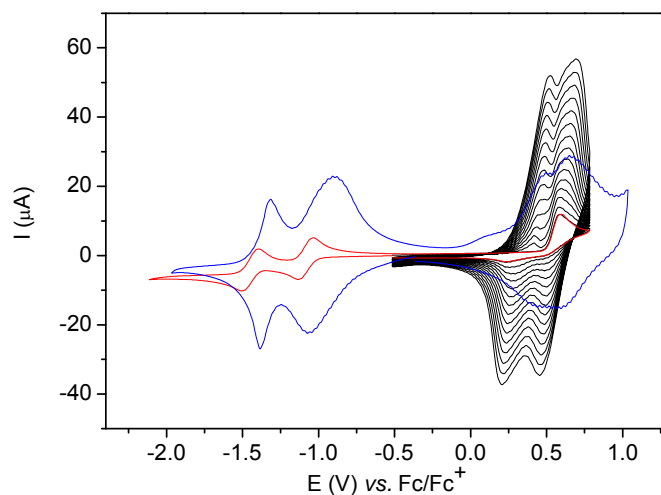


Figura 55. Polimerización electroquímica del derivado de NFT-3T **96** (líneas negras) y caracterización del polímero **P96** (línea azul) en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M) en comparación con el monómero **96** (línea roja) en diclorometano/TBAHFP (0.1 M). Medidas a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc^+ .

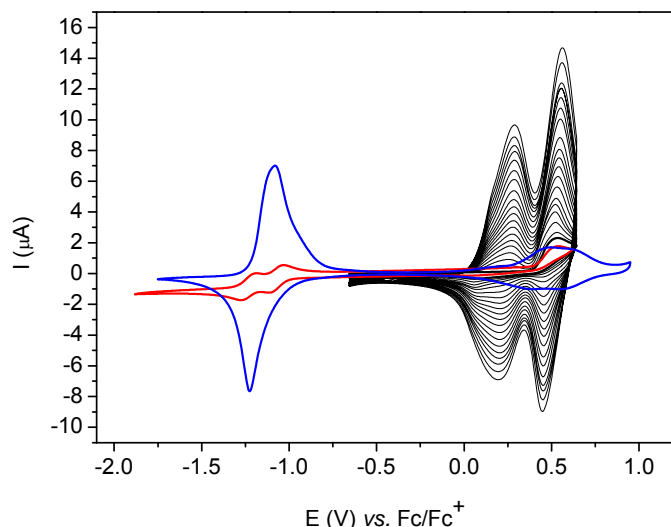


Figura 56. Polimerización electroquímica del derivado de PR-3T **97** (líneas negras) y caracterización del polímero **P97** (línea roja punteada) en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M) en comparación con el monómero **97** (línea azul punteada) en diclorometano/TBAHFP (0.1 M). Medidas a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc^+ .

Los polímeros obtenidos **P96** y **P97** fueron caracterizados en una disolución de acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M) en ausencia de monómero y los potenciales referenciados al sistema Fc/Fc^+ (Figuras 55 y 56, líneas punteadas rojas). Para el polímero que contiene naftaleno **P96** se aprecia una onda ancha característica de la cadena de politiofeno ($E_{\text{pa}} = 0.50$ V) que se encuentra a un potencial 0.14 V inferior al politiofeno **P137** obtenido a partir del tertiofeno **137** en las mismas condiciones. En el caso del polímero que contiene perileno **P97** la onda de oxidación del polímero se encuentra a un valor de $E_{\text{pa}} = 0.52$ V, también inferior al del polímero **P133**, reflejando nuevamente el efecto sobre las propiedades redox de la conjugación directa entre el dador y el aceptor (Tabla 7).

A valores de potencial negativo se observan las dos ondas de reducción reversibles de la unidad de naftalenoamidina a $E^1_{1/2} = -0.98$ V y $E^2_{1/2} = -1.34$ V para el polímero **P96** (Figura 55). En el caso del derivado de perilenoamidina-monoimida **P97**, sólo se observa una onda asimétrica ($E_{\text{pc}} = -1.23$ V y $E_{\text{pa}} = -1.08$ V)

(Figura 56) indicando que en este caso la formación del dianión ocurre a un valor de potencial muy similar al del anión radical.

Compuesto ^a	$E^2_{1/2}$ (V)	$E^1_{1/2}$ (V)	E^p_{ox} (V)	E_g (eV)
P(NFT-3T) P96	-1.34	-0.98	0.50	0.6
P(PR-3T) P97	$E_{pa} = -1.08 \text{ V}^b$, $E_{pc} = -1.23 \text{ V}^b$		0.52	0.9
NFT 135	-1.78	-1.32		
PR 136	-1.44	-1.22		
PT P137			0.64	

^a DCM/TBAHFP (0.1 M) (100mV/s) vs. Fc/Fc⁺

^b Se observa una única onda asimétrica indicando que la formación del dianión ocurre a un valor de potencial muy similar al del anión radical.

Tabla 7. Propiedades electroquímicas de los polímeros **P96** y **P97** y de las referencias **135**, **136** y **137**.

Tanto para el polímero **P96** como para el **P97**, la intensidad de las ondas aumenta linealmente al incrementar la velocidad de barrido, mostrando que las especies electroactivas quedan bien adheridas a la superficie del electrodo de trabajo (Figuras 57 y 58). Después de múltiples barridos no se observó un descenso significativo de la electroactividad, indicando una buena estabilidad de los polímeros.

A partir del comienzo en los procesos de oxidación y reducción, se calcularon los valores del HOMO y del LUMO asumiendo que el valor del par redox Fc/Fc⁺ es de 5.1 eV medido en el vacío.¹³⁰ Para el derivado **P96**, se encontró un valor de 5.1 eV para el HOMO y de 4.5 eV para el LUMO, por tanto el valor del gap electroquímico E_g calculado es de aproximadamente 0.6 eV. El mismo valor del HOMO se encontró para el polímero **P97**, con un valor de E_g en torno a 0.9 eV. Por tanto, ambos polímeros presentan un valor para el HOMO muy próximo al ideal de 5.1 eV que se requiere para obtener polímeros dadores estables frente a la oxidación atmosférica.

130. V. Pavlishchuk, A. W. Addison, *Inorg. Chim. Acta*, **2000**, 298, 97.

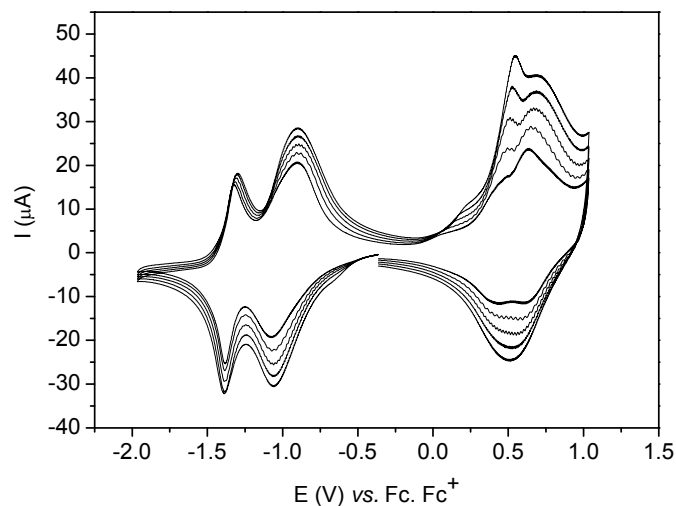


Figura 57. Caracterización electroquímica del polímero **P96** en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M) a diferentes velocidades de barrido (80, 100, 120, 140, 160 mV/s), potenciales vs. Fc/Fc^+ .

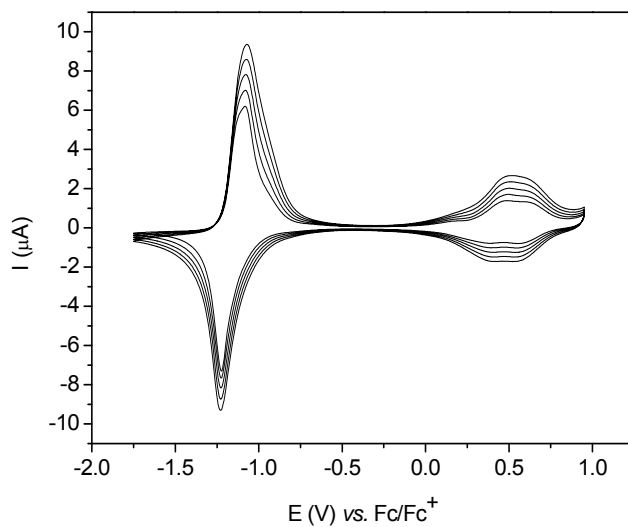


Figura 58. Caracterización electroquímica del polímero **P97** en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M) a diferentes velocidades de barrido (80, 100, 120, 140, 160 mV/s), potenciales vs. Fc/Fc^+ .

El comportamiento electroquímico de los nuevos polímeros sintetizados, **P96** y **P97**, fue estudiado en mayor detalle. Así, se prepararon películas de dichos

polímeros con diferente espesor mediante la aplicación sucesiva de un número determinado de ciclos. En la Figura 60 se presentan los voltamperogramas cíclicos obtenidos en la caracterización del polímero **P97** obtenido tras 15, 25 y 30 ciclos. Mediante integración de las áreas de las ondas de reducción y de oxidación, se encuentra una relación entre las mismas de 1.81 para la película de polímero más delgada (15 ciclos), 1.90 para la media (25 ciclos) y 1.74 para la más gruesa (30 ciclos). Para el polímero que contiene nafataleno **P96** se observó un comportamiento análogo (Figura 59). Este resultado sugiere que todas las unidades aceptoras mantienen su electroactividad en el polímero, resultado diferente al obtenido para los derivados de PEDOT anteriormente sintetizados **P88-P90** o de otros politiofenos anteriormente estudiados.¹³¹ En los anteriores ejemplos, la reducción de las unidades aceptoras y el proceso de dopado de tipo *n* se iba interrumpiendo al aumentar el espesor, como se demostraba por la disminución en la intensidad de las ondas aceptoras. Sin embargo, como consecuencia de su estructura, estos nuevos sistemas mantienen su electroactividad tanto para el proceso de dopado de tipo *n* como para el de tipo *p*.

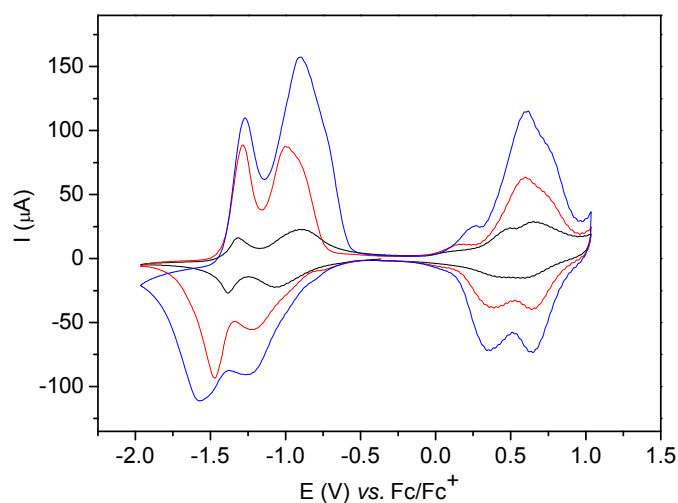


Figura 59. Caracterización del polímero **P96** electrogenerado mediante un número diferente de ciclos: 15 ciclos (línea negra), 20 ciclos (línea roja), 25 ciclos (línea azul) en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M). Medidas a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc⁺.

131. C. C. You, C. R. Saha-Möller, F. Würthner, *Chem. Commun.* **2004**, 2030.

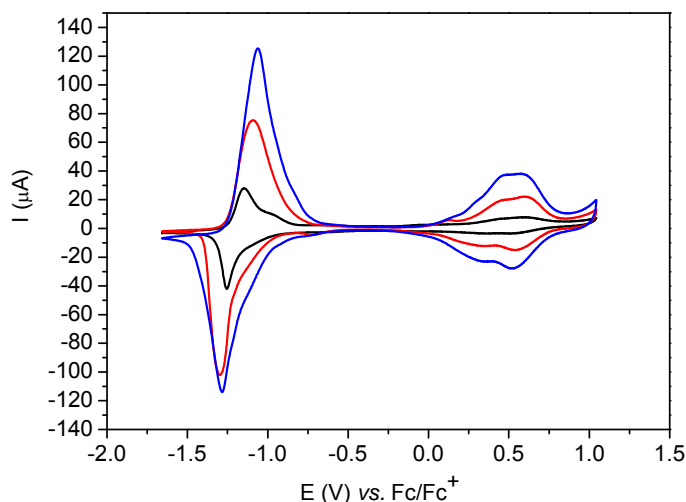


Figura 60. Caracterización del polímero **P97** electrogenerado mediante un número diferente de ciclos: 15 ciclos (línea negra), 25 ciclos (línea roja) y 30 ciclos (línea azul) en acetonitrilo/TBAHFP (0.1 M). Medidas a temperatura ambiente, velocidad de barrido 100 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Fc/Fc^+ .

1.3.2.4- Estudio de las propiedades ópticas.

Los espectros de absorción del monómero NFT-3T **96** y de su referencia **135** en diclorometano se muestran en la Figura 61. El espectro de absorción del monómero **96** muestra las bandas de absorción características de la referencia **135**, así como una banda ancha centrada en 583 nm. Esta banda presenta un elevado carácter de transferencia de carga intramolecular, como queda demostrado analizando el desplazamiento de la densidad electrónica desde el HOMO hasta el LUMO determinado mediante cálculos teóricos a nivel AM1 (Figura 62). Así, los cálculos teóricos sugieren una estructura muy distorsionada del sistema de tiorfeno debido a interacciones estéricas entre el grupo carbonilo del anillo amidínico. Uno de los anillos de tiorfeno gira con el fin de aliviar dicha tensión estérica, lo que reduce la conjugación, respecto lo que sería esperable a la vista de su estructura. Por otra parte, los cálculos ponen de manifiesto que el nivel HOMO se localiza fundamentalmente entre los dos anillos de tiorfeno mas conjugados pero también sobre la unidad de naftaleno. A diferencia de las imidas de naftaleno, en las que el nodo existente sobre el nitrógeno imídico impide su conjugación con los grupos a

él unidos, este tipo de unión vía amidina sí permite la extensión de la conjugación. Por su parte, el nuevo LUMO queda mayoritariamente localizado sobre el fragmento electroceptor de perilenoamidina monoimida.

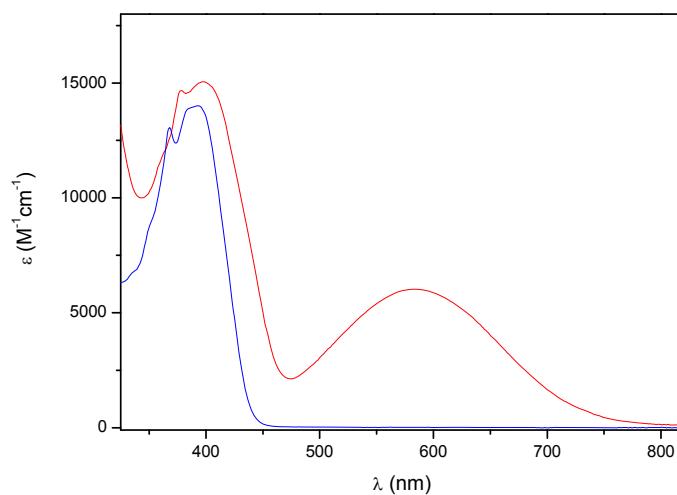


Figura 61. Espectro UV-Vis del monómero NFT-3T **96** (línea roja) y de su referencia NFT **135** (línea azul).

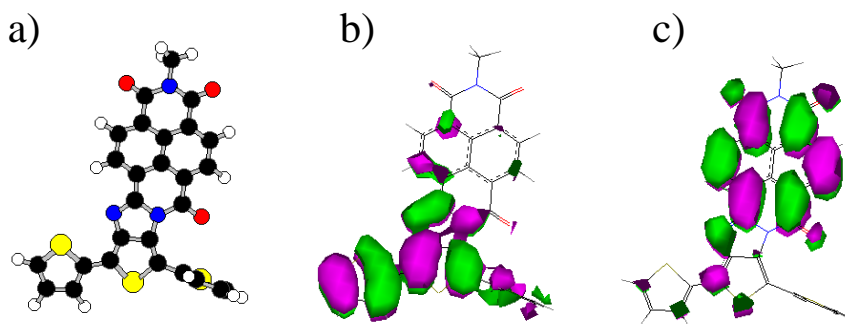


Figura 62. a) Geometría molecular optimizada (AM1) y diagramas de orbitales moleculares de los niveles b) HOMO y c) LUMO del NFT-3T **96**.

En cuanto al monómero PR-3T **97**, su espectro de absorción en diclorometano (Figura 59, línea azul) muestra las tres bandas de absorción características de la referencia de perilenoamidina-monoimida **136** (Figura 63, línea roja) entre 460 y 538 nm así como la banda del tertiofeno **133** en torno a 350 nm y otras bandas nuevas a menores energías. La banda ancha de absorción con un máximo en torno a 610 nm presenta un elevado carácter de transferencia de carga intramolecular como queda demostrado analizando el desplazamiento de la densidad electrónica desde el HOMO hasta el LUMO, nuevamente determinado mediante cálculos teóricos a nivel AM1 (Figura 64). Además, la emisión característica de la referencia de perileno **132**¹⁰⁶ queda desactivada en el compuesto PR-3T **97**, lo que también indica la reorganización de los niveles energéticos de la unidad de perileno cuando se fusiona directamente al oligómero de tiofeno.

El espectro de absorción del polímero electrogenerado **P97** se registró en modo de reflexión a través de una fibra óptica y mostró un comienzo en la absorción en torno a 1400 nm que se corresponde con un valor del gap óptico E_g de 0.9 eV, valor igual al obtenido mediante técnicas electroquímicas.

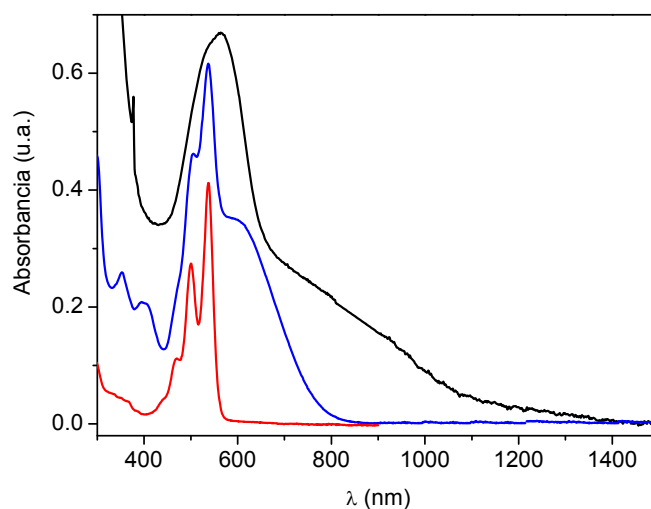


Figura 63. Espectros de absorción del PR-3T **97** (línea azul) y de la referencia PR **132** (línea roja) en diclorometano y del polímero **P97** (línea negra).

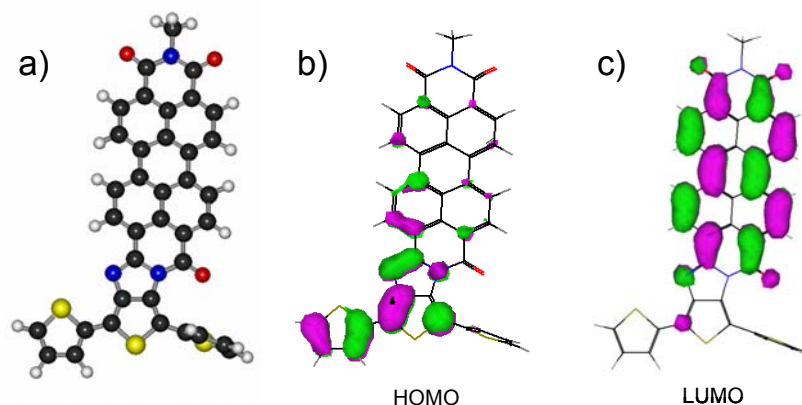


Figura 64. a) Geometría molecular optimizada (AM1) y diagramas de orbitales moleculares de los niveles b) HOMO y c) LUMO para el derivado PRI-3T 97.

Como conclusión, se ha desarrollado una ruta sintética para la obtención de monómeros derivados de tertiofeno directamente conjugados a unidades electroceptoras de naftaleno y perileno. Los monómeros obtenidos pueden ser electropolimerizados para dar lugar a los correspondientes politiofenos en las que las unidades aceptoras se encuentran directamente conjugadas a la cadena polimérica principal. Esta característica es la responsable de las interesantes propiedades exhibidas por los nuevos polímeros sintetizados, como son un bajo gap y una elevada electroactividad en los procesos de dopado de tipo *p* y de tipo *n*. Si a todo esto añadimos la alta estabilidad mostrada y la gran capacidad de absorción de luz solar (visible e infrarrojo cercano) estamos ante unos materiales de gran interés para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

1.4- Parte Experimental



Caracterización: Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron medidos en equipos Bruker AC-200, Avance 300, AMX 400 y AMX 500. Los desplazamientos químicos han sido referenciados con la señal a 0.0 ppm del tetrametilsilano (TMS) para ^1H -RMN y a 77.00 ppm del CDCl_3 para ^{13}C -RMN. Se han empleado las siguientes notaciones: s (singlete), d (doblete), t (triplete) y m (multiplete). Para la asignación en los espectros de ^1H -RMN se ha empleado: *Ant* (antraquinona), *TCAQ* (tetracianoantraquinodimetano), *Naftaleno* (naftaleno), *Pery* (PDI), *Uracilo* (uracilo), *Ph* (fenilo) y *Th* (tiofeno). Los espectros de masas fueron registrados en equipos Varian Saturn 2000 GC-MS, MALDI-TOF Bruker Reflex 2 y FAB/IE MAT95 XP Thermofisher. Los espectros de FTIR se registraron en pastillas de KBr en un equipo Shimadzu FTIR 8300. Los puntos de fusión se midieron en capilar en un aparato Gallenkamp y no fueron corregidos. Los análisis elementales se realizaron en un equipo Perkin-Elmer EA 2400. Los espectros de UV-Vis se registraron en un espectrofotómetro Varian Cary 50.

Electroquímica: Los experimentos se realizaron empleando un potencióstato Metrohm Autolab PGSTAT 10 o un PGSTAT 302 en una celda de medida con tres electrodos: un electrodo de trabajo y un contraelectrodo de platino y uno de referencia de Ag/AgCl. Como electrolito soporte se ha empleado hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHPF) en medio orgánico y perclorato de litio (LiClO_4) en medio acuoso.

Espectroelectroquímica: Los espectros fueron registrados en un espectrofotómetro Elmer Lambda 19 acoplado a un potencióstato EG&G PAR 363. Todas las medidas ópticas fueron llevadas a cabo en una celda electroquímica de acuerdo con el método descrito por Salbeck,¹³² empleando un electrodo de trabajo de platino, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y una lámina de platino como contraelectrodo. Los espectros fueron registrados en modo de reflexión a través de una fibra óptica.

Materiales: Los reactivos iniciales se obtuvieron de distintas casas comerciales y los disolventes fueron purificados mediante procedimientos estándar. La referencia de bitiofeno-TCAQ (**P116**) fue preparada previamente¹¹² mientras que

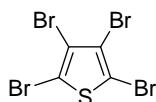
132. J. J. Salbeck, *Electroanal. Chem.*, **2000**, 40, 2501.

las bases nucleicas derivadas de adenina **95a**, uracilo **120** y citosina **121a** con cadenas solubilizantes fueron proporcionadas por el grupo del Profesor Peter Bäuerle de la Universidad de Ulm.⁴⁵

1.4.1- Síntesis de derivados de PEDOT dador-aceptor.

1.4.1.1- Síntesis de clorometil-EDOT (87).

Tetrabromotiofeno (**99**).¹⁰²



Sobre una disolución de tiofeno (14.3 g, 0.17 mol) en 20 ml de cloroformo y refrigerada mediante un baño de hielo, se añadieron 55 ml de bromo durante un periodo de 2 horas (los últimos 20 ml de bromo fueron añadidos sin refrigeración). A continuación la mezcla se mantuvo a reflujo durante 3.5 h, se añadieron 30 ml de disolución acuosa de NaOH 2N y se calentó a reflujo durante 30 minutos más. Se dejó que la mezcla alcanzara la temperatura ambiente y posteriormente el sólido obtenido fue filtrado, lavado abundantemente con agua y secado a vacío. Se obtuvieron 77.5 g (95%) de **99** como un sólido ligeramente amarillento que fue usado para la síntesis subsiguiente sin posterior purificación.

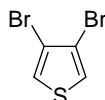
¹³C-RMN (CDCl₃, 50 MHz): δ = 116.9, 110.2.

FTIR (KBr, cm⁻¹): ν = 1483, 1271, 1007, 856, 733.

EM (IE) (m/z , %I): 400 (M⁺, 100).

P.f. (agua): 115°C (lit. 115.5-116°C).

3,4-Dibromotiofeno (**100**).¹⁰³



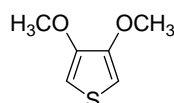
Una mezcla de tetrabromotiofeno (**99**) (150 g, 375 mmol) y 73.7 g de Zn en 600 ml de agua y 233 ml de ácido acético se calentó a reflujo durante 30 minutos una vez que se observó una reacción fuertemente exotérmica. El refrigerante de reflujo se reemplazó por un equipo de destilación y el crudo se destiló. Cada 50 ml de destilado, éste se decantó, recogiendo la fase inferior y devolviendo la fase acuosa al matraz de reacción, hasta que sólo se destila agua. La última porción fue extraída con éter y los extractos orgánicos combinados fueron secados sobre sulfato sódico anhidro. La purificación final se llevó a cabo mediante destilación a vacío para dar lugar a 79.6 g (88%) de **100** como un líquido incoloro.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ= 7.32 (s, 2H).

¹³C-RMN (CDCl₃, 100 MHz): δ= 123.8, 114.0.

EM (IE) (*m/z*, %I): 242 (M⁺, 100).

3,4-Dimetoxitiofeno (**39**).¹⁰²



Bajo atmósfera de argón, se preparó una disolución de metóxido sódico en metanol mediante la adición de pequeñas porciones de sodio (37.7 g, 1.64 mol) sobre 530 ml de metanol anhidro. A continuación se adicionó 3,4-dibromotiofeno (**100**) (79.5 g, 328 mmol), CuO (26.240 g, 328 mmol) y KI (586 mg, 3.5 mmol) y

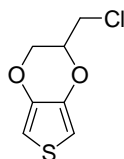
la mezcla se mantuvo a reflujo durante 3 días. Se dejó que la mezcla alcanzase la temperatura ambiente, se filtró, se diluyó con agua y se extrajo con éter dietílico. Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato magnésico anhidro y el disolvente se eliminó a presión reducida. El crudo fue destilado a vacío para obtener 37.9 g (80%) de **38** como un líquido incoloro.

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 6.21 (s, 2H), 3.88 (s, 6H, OCH_3).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 147.8, 96.3, 57.5 (OCH_3).

EM (IE) (m/z , %I): 144 (M^+ , 100).

Clorometil-EDOT (**87**).



Una disolución de 3,4-dimetoxitiofeno (**38**) (1.14 g, 7.9 mmol), 3-cloro-1,2-propanodiol (**101**) (2.45 g, 22.2 mmol) y ácido *p*-toluensulfónico (0.151 g, 0.81 mmol) en 30 ml de tolueno anhidro fue calentada a reflujo durante 24 horas bajo atmósfera de argón. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, el crudo se disolvió en diclorometano y se lavó con disolución acuosa saturada de NaHCO_3 y finalmente con agua. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro y el disolvente fue eliminado a presión reducida. El crudo fue purificado mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/diclorometano, 8:2) para dar 930 mg (62 %) de **87** como un sólido blanco.

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 6.37 (sistema AB, J_{AB} = 3.71 Hz, 2H, *Th*), 4.41-4.11 (m, 3H, $-\text{CH}_2-\text{OC}_{\text{Ar}}$), 3.77-3.61 (m, 2H, $-\text{CH}_2-\text{Cl}$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 141.16, 140.71, 100.12, 100.11, 72.84 ($-\text{CH}-\text{OC}_{\text{Ar}}$), 65.55 ($-\text{CH}_2-\text{OC}_{\text{Ar}}$), 41.31 ($-\text{CH}_2-\text{Cl}$).

FTIR (KBr, cm^{-1}): ν = 2929, 2856, 1489, 1436, 1405, 1252, 1013, 920, 767.

EM (IE) (m/z , %I): 190 (M^+ , 100).

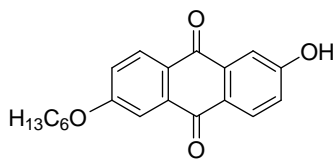
Anal. calcd. para $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}_2\text{S}$: C, 44.10 %; H, 3.70 %; S, 16.82 %. Encontrado: C, 44.15 %; H, 3.79 %; S, 16.83 %.

P.f. (hexano/diclorometano): 44-45 °C.

1.4.1.2- Síntesis de unidades electroceptoras funcionalizadas.

2-Hexiloxi-6-hidroxi-9,10-antraquinona (**103**) y 2,6-dihexiloxi-9,10-antraquinona (**104**).

Sobre una disolución de ácido antraflávic (**102**) (1.00 g, 4.16 mmol) en 65 ml de N,N-dimetilformamida anhidra, se añadieron 1-bromohexano (0.583 ml, 4.16 mmol), carbonato potásico (575 mg, 4.16 mmol) y una cantidad catalítica de yoduro potásico bajo atmósfera de argón. La mezcla se calentó a reflujo durante 24 horas y posteriormente se dejó que alcanzase la temperatura ambiente. Se añadió sobre una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1 N y se extrajo con diclorometano. Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente en el rotavapor y el residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, diclorometano/metanol, 95:5) para dar 640 mg (48 %) de **103** como un sólido amarillo. Así mismo, se obtienen (hexano/diclorometano, 1:1) 590 mg (35 %) de **104** como un sólido amarillo.



^1H -RMN (CD_3OD , 200 MHz): δ = 7.87 (d, 2H, J = 8.3 Hz, *Ant*), 7.31 (s, 2H, *Ant*), 7.02-6.93 (m, 2H, *Ant*), 4.93 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{OC}_{\text{Ar}}$), 1.69 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.30 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 0.84 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

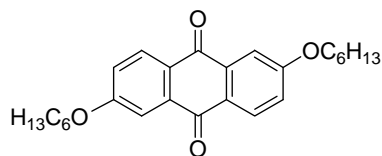
^{13}C -RMN (CD_3OD , 50 MHz): δ = 183.2 (C=O), 182.9 (C=O), 165.2 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OR}$), 164.6 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OR}$), 136.9, 136.8, 130.8, 130.3, 127.8, 126.9, 121.6, 121.1, 113.4, 111.6, 69.7 ($-\text{CH}_2\text{-OC}_{\text{Ar}}$), 32.6, 30.0, 26.6, 23.5, 14.3.

FTIR (KBr, cm^{-1}): ν = 3234, 2932, 2854, 1664, 1570, 1331, 1238, 1150, 1082, 746.

EM (IE) (m/z , %I): 324 (M^+ , 48), 240 ($\text{M}^+\text{-C}_6\text{H}_{13}$, 100).

Anal. calcd. para $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$: C, 74.05 %; H, 6.21 %. Encontrado C, 74.15 %; H, 5.97 %.

P.f. (diclorometano/metanol): 89-92°C.



^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.22 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 7.70 (d, 2H, J = 2.4 Hz), 7.22 (dd, 2H, J = 8.4, 2.4 Hz), 4.14 (t, 4H, $-\text{CH}_2\text{-OC}_{\text{Ar}}$), 1.85 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.49 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.37 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.92 (t, 6H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 50 MHz): δ = 182.4 (C=O), 164.1 ($\text{C}_{\text{Ar}}\text{-OR}$), 135.9, 129.7, 127.1, 121.0, 110.6, 68.9 ($-\text{CH}_2\text{-OC}_{\text{Ar}}$), 31.6, 29.1, 25.7, 22.6, 14.1.

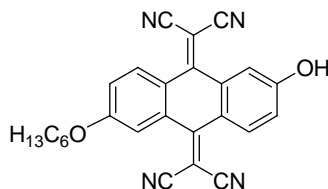
FTIR (KBr, cm^{-1}): ν = 2937, 2920, 2854, 1662, 1587, 1470, 1333, 1311, 1236, 1150, 1045, 927, 746.

EM (IE) (m/z , %I): 408 (M^+ , 35), 324 ($\text{M}^+\text{-C}_6\text{H}_{13}$, 35), 240 ($\text{M}^+\text{-2C}_6\text{H}_{13}$, 100).

Anal. calcd. para $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_4$: C, 76.44 %; H, 7.90 %. Encontrado C, 75.83 %; H, 8.04 %.

P. f. (hexano/diclorometano): 115-116°C.

2-Hexiloxi-6-hidroxi-11,11,12,12-tetraciano-9,10-antraquinodimetano (105).



Bajo atmósfera de argón, se añadieron malononitrilo (297 mg, 4.5 mmol), tetracloruro de titanio (0.5 ml, 4.6 mmol) y piridina anhidra (0.7 ml, 8.7 mmol) sobre una disolución de 2-hexiloxi-6-hidroxi-9,10-antraquinona (**103**) (600 mg, 1.85 mmol) en 80 ml de cloroformo anhidro. La mezcla se calentó a reflujo durante 72 horas, añadiendo cantidades iguales de malononitrilo, tetracloruro de titanio y piridina cada 24 horas. Transcurrido ese tiempo, se dejó que la mezcla alcanzase la temperatura ambiente y se añadió sobre una mezcla de agua y hielo. Se separaron las fases y la acuosa se extrajo con cloroformo. Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/acetato de etilo, 6:4) para dar 700 mg (89 %) de **105** como un sólido anaranjado.

^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 8.15 (d, 1H, J = 8.8 Hz, TCAQ), 8.09 (d, 1H, J = 8.8 Hz, TCAQ), 7.68 (t, 2H, J = 2.4 Hz, TCAQ), 7.18-7.08 (m, 2H, TCAQ), 4.12 (t, 2H, $-\text{CH}_2-\text{OC}_{\text{Ar}}$), 1.84 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.36-1.26 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 0.94 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 50 MHz): δ = 162.2, 160.8, 160.5, 160.4, 132.7, 130.0, 129.7, 121.6, 119.3, 118.4, 114.6 (CN), 113.8 (CN), 113.7 (CN), 113.3 (CN), 80.5 ($\text{C}(\text{CN})_2$), 80.4 ($\text{C}(\text{CN})_2$), 69.4 ($-\text{CH}_2-\text{OC}_{\text{Ar}}$), 31.5, 29.0, 25.6, 22.7, 14.0.

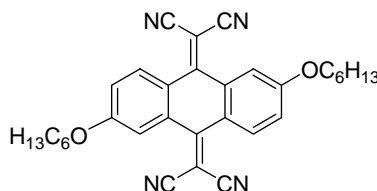
FTIR (KBr, cm^{-1}): ν = 3312, 3020, 2930, 2858, 2226, 1605, 1541, 1466, 1329, 1310, 1246, 1215, 1170, 756.

EM (IE) (m/z , %I): 420 (M^+ , 20), 336 ($\text{M}^+-\text{C}_6\text{H}_{13}$).

Anal. calcd. para $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2$: C, 74.27 %; H, 4.79 %; N, 13.32 %. Encontrado C, 74.36 %; H, 5.10 %; N, 13.03 %.

P.f. (hexano/acetato de etilo): 193-196°C.

2,6-Dihexiloxi-11,11,12,12-tetraciano-9,10-antraquinodimetano (106).



Siguiendo el procedimiento anteriormente descrito para la síntesis de **105**, se empleó como reactivo de partida 2,6-dihexiloxi-9,10-antraquinona (**104**) (500 mg, 1.22 mmol). El crudo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/acetato de etilo, 6:4) y se obtuvieron 400 mg (65%) de 2,6-dihexiloxi-11,11,12,12-tetraciano-9,10-antraquinodimetano (**106**) como un sólido anaranjado.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz): δ= 8.16 (d, 2H, *J*= 8.8 Hz), 7.70 (d, 2H, *J*= 2.4 Hz), 7.16 (dd, 2H, *J*= 8.8, 2.4 Hz), 4.11 (t, 4H, -CH₂-OC_{Ar}), 1.84 (m, 4H, -CH₂-), 1.51-1.22 (m, 12H, -CH₂-), 0.91 (t, 6H, -CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 50 MHz): δ=162.3, 160.2, 132.8, 129.6, 121.8, 118.4, 113.7 (CN), 113.6 (CN), 113.2 (CN), 80.7 (C(CN)₂), 69.3 (-CH₂-OC_{Ar}), 31.4, 28.9, 25.6, 22.5, 14.0.

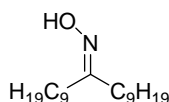
FTIR (KBr, cm⁻¹): ν= 2953, 2918, 2854, 2222, 1607, 1581, 1558, 1466, 1333, 1310, 1244, 1169, 1020.

EM (IE) (*m/z*, %I): 504 (M⁺, 8), 479 (M⁺-HCN, 5), 420 (M⁺-C₆H₁₃, 4), 336 (M⁺-2C₆H₁₃, 64), 43 (100).

Anal. calcd. para C₃₂H₃₂N₄O₂: C, 76.16 %; H, 6.39 %; N, 11.10 %. Encontrado C, 76.24 %; H, 6.42 %; N, 11.00 %.

P. f. (hexano/acetato de etilo): 176-179°C.

10-Nonadecilhidroxilamina (108).¹⁰⁵

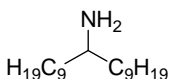


Una disolución de 10-nonadecanona (**107**) (7.2 g, 26 mmol) y 4.42 g de clorohidrato de hidroxilamina en 80 ml de etanol absoluto y 40 ml de piridina se calentó a reflujo durante 2 horas. Se dejó que la mezcla alcanzase la temperatura ambiente, se añadieron 150 ml de HCl al 35 % y se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro y se eliminó el disolvente en el rotavapor para dar lugar a 7.12 g (92%) de **108** como un aceite amarillo que se utilizó sin posterior purificación.

¹H-RMN (CDCl₃, 400 MHz): δ= 2.21 (t, 4H, -CH₂-), 1.35 (m, 28H, -CH₂-), 0.83 (t, 6H, -CH₃).

EM (IE) (*m/z*, %I): 297 (M⁺, 100).

10-Nonadecilamina (109).¹⁰⁵

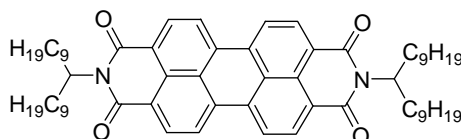


Bajo atmósfera de argón, se añadió en pequeñas porciones hidruro de litio y aluminio (3.56 g, 94 mmol) sobre una disolución de 10-nonadecilhidroxilamina (**108**) (7.12 g, 24 mmol) en 60 ml de tolueno anhidro. La mezcla se calentó a reflujo durante 24 horas y, tras enfriar a temperatura ambiente, se añadió metanol cuidadosamente hasta eliminar el exceso de hidruro de litio y aluminio. A continuación se añadieron agua y una disolución acuosa de HCl 1N. La mezcla se extrajo con diclorometano, se secó sobre sulfato magnésico anhidro y se eliminó el disolvente a presión reducida para dar 7.30 g (95%) de **109** como un aceite

blanquecino que fue empleado para la síntesis subsiguiente sin posterior purificación.

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 2.95 (m, 1H, -CH-), 1.50 (m, 32 H, -CH₂-), 0.83 (t, 6H, -CH₃).

***N,N'*-Di(10'-nonadecil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximida) (111).**¹⁰⁶

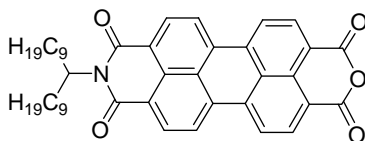


Bajo atmósfera de argón, una mezcla de 10-nonadecilamina (**108**) (7.30 g, 26 mmol), dianhídrido 3,4,9,10-perilentetracarboxílico (**109**) (5.10 g, 13 mmol), acetato de zinc (1.83 g, 10 mmol) y 25 g de imidazol fue calentada a 180 °C durante 2 horas. Una vez que el crudo alcanzó la temperatura ambiente, se añadió una disolución acuosa de HCl al 18 % y el sólido formado se recogió por filtración y se lavó con agua. La purificación final se realizó mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/diclorometano, 3:7) para dar 5.76 g (55 %) de **111** como un sólido rojo.

^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 8.59 (m, 4H, *Pery*), 8.52 (m, 4H, *Pery*), 5.16 (m, 2H, -CH-N), 2.23 (m, 4H, -CH₂-), 1.84 (m, 4H, -CH₂-), 1.21 (m, 56H, -CH₂-), 0.79 (t, 12H, -CH₃).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 50 MHz): δ = 164.5 (C=O), 163.5 (C=O), 134.3, 131.8, 131.0, 129.5, 126.3, 124.0, 123.2, 122.9, 55.1 (-CH-N), 32.5, 32.0, 29.68, 29.67, 29.4, 27.1, 22.8, 14.2.

3,4-Anhídrido *N*-(10-nonadecil)-9,10-diimida-3,4,9,10-perilentetracarboxílico (112).¹⁰⁶



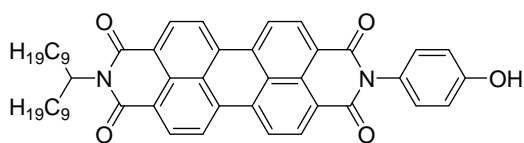
Una mezcla del derivado de PDI **111** (6.6 g, 7.1 mmol) e hidróxido potásico (1.4 g, 24.6 mmol) en *tert*-butanol se calentó a reflujo durante 2 horas. La reacción se siguió por cromatografía en capa fina y porciones adicionales de hidróxido potásico fueron añadidas hasta la completa desaparición de **111**. Se dejó que el crudo alcanzase la temperatura ambiente y posteriormente se añadieron 200 ml de ácido acético y 200 ml de disolución acuosa de HCl 2 N. El sólido formado se filtró, se lavó con agua, se secó y se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, diclorometano/ácido acético, 9:1) para dar 3.04 g (65 %) de **112** como un sólido rojo.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz): δ= 8.65 (br, 2H, *Pery*), 8.55 (m, 6H, *Pery*), 5.15 (m, 1H, -CH-N-), 2.21 (m, 2H, -CH₂-), 1.85 (m, 2H, -CH₂-), 1.20 (m, 28H, -CH₂-), 0.80 (t, 6H, -CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 50 MHz): δ= 164.4 (C=O), 163.3 (C=O), 160.0, 136.3, 133.6, 132.0, 131.8, 131.3, 129.5, 126.7, 126.4, 124.8, 124.0, 123.2, 118.9, 55.0 (-CH-N), 32.4, 32.0, 29.7, 29.4, 27.1, 22.8, 14.2.

EM (FAB) (*m/z*): 659 (M⁺+1).

***N*-(4-Hidroxifenil)-*N'*-(10'-nonadecil)perilen-3,4,9,10-bis(carboximida) (**114**).**



Bajo atmósfera de argón, una mezcla de **112** (326 mg, 0.5 mmol), 4-aminofenol (**113**) (218 mg, 2.0 mmol), acetato de zinc (73 mg, 0.4 mmol) y 2 g de imidazol fue calentada a 180 °C durante 2 horas. Se dejó enfriar la mezcla hasta la temperatura ambiente y se trató con 100 ml de disolución acuosa de HCl al 18 %. El sólido formado se filtró, se lavó con agua y con metanol y se purificó mediante

cromatografía flash (gel de sílice, diclorometano/metanol, 95:5) para dar 268 mg (72 %) de **114** como un sólido rojo.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.64 (d, 4H, J = 7.92 Hz, *Pery*), 8.54 (d, 4H, J = 7.92 Hz, *Pery*), 7.13 (d, 2H, J = 8.71 Hz, *Ph*), 6.96 (d, 2H, J = 8.71 Hz, *Ph*), 5.13 (m, 1H, -CH-N), 2.20 (m, 2H, -CH₂-), 1.84 (m, 2H, -CH₂-), 1.19 (m, 28H, -CH₂-), 0.78 (t, 6H, -CH₃).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 164.40 (C=O), 157.61, 135.38, 134.64, 132.19, 131.5, 130.02, 129.79, 129.78, 126.87, 126.73, 126.66, 123.71, 123.55, 123.51, 116.69, 55.25 (-CH-N-), 32.68, 32.20, 29.88, 29.61, 27.34, 22.99, 14.41.

FTIR (KBr, cm^{-1}): ν = 2924, 2852, 1697, 1655, 1595, 1576, 1508, 1344, 1255, 1146, 748.

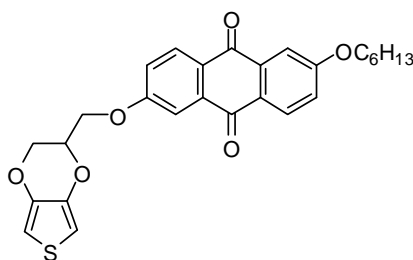
EM (ESI) (m/z): 748 ($\text{M}^+ + 1$).

Anal. calcd. para $\text{C}_{49}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_5$: C, 78.67 %; H, 6.87 %; N, 3.74 %. Encontrado C, 78.22 %; H, 6.72 %; N, 3.73 %.

P.f. (diclorometano/metanol) > 350°C.

1.4.1.3- Síntesis de monómeros de EDOT funcionalizados con unidades electroceptoras.

EDOT-ANT (**88**).



Sobre una disolución de clorometil-EDOT **87** (389 mg, 2.0 mmol) y 2-hexiloxi-6-hidroxi-9,10-antraquinona (**103**) (664 mg, 2.0 mmol) en 40 ml de N,N-dimetilformamida anhidra, se añadieron carbonato potásico (582 mg, 4.0 mmol) y una punta de espátula de yoduro potásico bajo atmósfera de argón. La mezcla se

calentó a 100 °C durante 24 horas. Transcurrido este tiempo se añadió la misma cantidad de clorometil-EDOT **87** y se mantuvo a la misma temperatura 24 horas más. Se dejó que la mezcla alcanzase la temperatura ambiente, se trató con disolución acuosa de HCl 1 N y se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente en el rotavapor y el residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/diclorometano, 1:9) para dar lugar a 736 mg (77 %) de **88** como un sólido amarillo.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ= 8.16 (d, 1H, *J*= 8.6 Hz, *Ant*), 8.13 (d, 1H, *J*= 8.6 Hz, *Ant*), 7.64 (d, 1H, *J*= 2.6 Hz, *Ant*), 7.61 (d, 1H, *J*= 2.6 Hz, *Ant*), 7.24-7.14 (m, 2H, *Ant*), 6.30 (sistema AB, *J*_{AB}= 3.7 Hz, 2H, *Th*), 4.51 (m, 1H, -CH-OC_{Ar}), 4.36-4.02 (m, 6H, -CH₂-OC_{Ar}), 1.76 (q, 2H, -CH₂-), 1.49-1.25 (m, 6H, -CH₂-), 0.82 (t, 3H, -CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz): δ= 181.90 (C=O), 164.15, 162.82, 141.23, 140.86, 135.90, 129.77, 129.73, 127.81, 126.87, 121.03, 110.54, 100.19, 71.60 (-CH-OC_{Ar}), 68.86 (-CH₂-OC_{Ar}), 66.69 (-CH₂-OC_{Ar}), 65.55 (-CH₂-OC_{Ar}), 31.50, 28.98, 25.61, 22.57, 14.00.

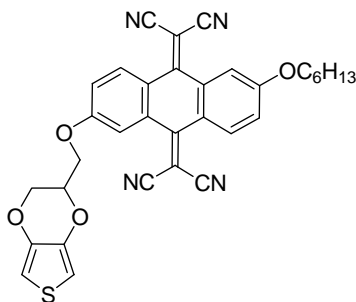
FTIR (KBr, cm⁻¹): ν= 2931, 2868, 1684, 1584, 1506, 1458, 1336, 742.

EM (MALDI-TOF) (*m/z*): 479 (M⁺+1).

Anal. calcd. para C₂₇H₂₆O₆S: C, 67.76 %; H, 5.48 %. Encontrado C, 67.61 %; H, 5.59 %.

P.f. (hexano/diclorometano): 153-154°C.

EDOT-TCAQ (89).



Siguiendo un procedimiento análogo al de la síntesis del derivado de TCAQ **105**, sobre una disolución de **88** (300 mg, 0.63 mmol) en 60 ml de cloroformo anhidro, se añadieron malononitrilo (125 mg, 1.89 mmol), tetracloruro de titanio (0.21 ml, 1.9 mmol) y piridina (0.31 ml, 3.8 mmol) bajo atmósfera de argón. La purificación del crudo de reacción se llevó a cabo mediante cromatografía flash (gel de sílice, diclorometano) para obtener 214 mg (62 %) de **89** como un sólido anaranjado.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 8.12 (d, 1H, J = 8.8 Hz, TCAQ), 8.10 (d, 1H, J = 8.8 Hz, TCAQ), 7.75 (d, 1H, J = 2.4 Hz, TCAQ), 7.70 (d, 1H, J = 2.4 Hz, TCAQ), 7.24-7.14 (m, 2H, TCAQ), 6.31 (sistema AB, J_{AB} = 3.9 Hz, 2H, Th), 4.50 (m, 1H, -CH-OC_{Ar}), 4.30-4.01 (m, 6H, -CH₂-OC_{Ar}), 1.77 (q, 2H, -CH₂-), 1.49-1.18 (m, 6H, -CH₂-), 0.84 (t, 3H, -CH₃).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 171.15, 162.35, 161.04, 159.94, 159.82, 141.14, 140.68, 132.81, 132.57, 129.72, 129.68, 122.91, 121.64, 118.59, 118.40, 113.63 (CN), 113.50 (CN), 113.42 (CN), 113.29 (CN), 100.55, 81.42 (C(CN)₂), 80.95 (C(CN)₂), 69.29 (-CH-OC_{Ar}), 67.06 (-CH₂-OC_{Ar}), 65.35 (-CH₂-OC_{Ar}), 60.39 (-CH₂-OC_{Ar}), 31.42, 28.83, 25.54, 22.54, 14.19.

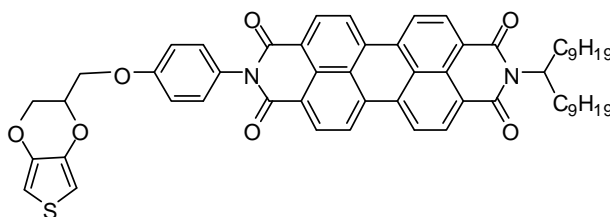
FTIR (KBr, cm^{-1}): ν = 2924, 2852, 2222, 1576, 1558, 1489, 1338, 1244.

EM (MALDI-TOF) (m/z): 575 ($\text{M}^+ + 1$).

Anal. calcd. para $\text{C}_{33}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{O}_4\text{S}$: C, 68.97 %; H, 4.56 %; N, 9.75 %. Encontrado C, 68.85 %; H, 4.67 %; N, 9.78 %.

P.f. (diclorometano): 149-151°C.

EDOT-PDI (90).



Siguiendo un procedimiento análogo al empleado para la síntesis del derivado de EDOT-AQ **88**, se hicieron reaccionar clorometil-EDOT **87** (105 mg, 0.54 mmol) y el compuesto **114** (200 mg, 0.27 mmol) en 45 ml de N,N-dimetilformamida anhidra, con carbonato potásico (75 mg, 0.54 mmol) y una cantidad catalítica de yoduro potásico bajo atmósfera de argón. La purificación se realizó mediante cromatografía flash (gel de sílice, diclorometano/metanol, 95:5) para obtener 82 mg (34 %, 54 % basado en **114** recuperado) de **90** como un sólido rojo.

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz): δ = 8.75 (d, J = 8.0 Hz, 4H, *Pery*), 8.67-8.63 (m, 4H, *Pery*), 7.29 (d, J = 8.8 Hz, 2H, *Ph*), 7.11 (d, J = 8.8 Hz, 2H, *Ph*), 6.38 (sistema AB, J_{AB} = 3.9 Hz, 2H, *Th*), 5.23 (m, 1H, -CH-N), 4.6-4.2 (m, 5H, -CH₂-OC_{Ar}), 2.27 (m, 2H, -CH₂-), 1.89 (m, 2H, -CH₂-), 1.56-1.20 (m, 28H, -CH₂-), 0.83 (t, 6H, -CH₃).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 163.73 (C=O), 158.31, 141.43, 141.11, 135.13, 131.84, 129.55, 128.35, 126.68, 126.42, 123.30, 123.04, 115.41, 100.04, 100.00, 99.82, 71.79 (-CH-OC_{Ar}), 66.40 (-CH₂-OC_{Ar}), 65.87 (-CH₂-OC_{Ar}), 54.85 (-CH-N), 32.37, 31.85, 29.69, 29.25, 26.98, 22.72, 14.07.

FTIR (KBr): ν = 2922, 2852, 1699, 1653, 1595, 1344, 1254 cm^{-1} .

EM (MALDI-TOF) (m/z): 903 [$\text{M} + \text{H}$]⁺.

Anal. calcd. para $\text{C}_{56}\text{H}_{58}\text{N}_2\text{O}_7\text{S}$: C, 74.47 %; H, 6.47 %; N, 3.10 %. Encontrado C, 74.68 %; H, 6.59 %; N, 2.98 %.

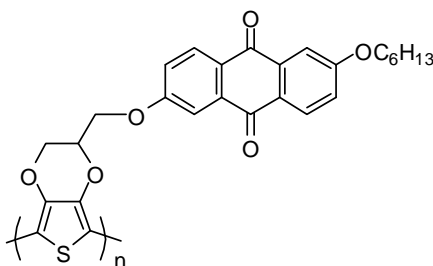
P.f. (diclorometano/metanol): 233-234 °C.

1.4.1.4- Polimerización electroquímica de los derivados funcionalizados de EDOT.

Método general de síntesis electroquímica de polímeros.

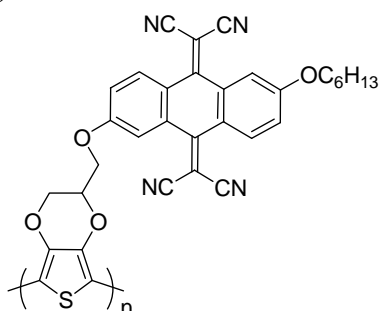
Una disolución 0.1 M de hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP) en diclorometano fue desoxigenada burbujeando a través de ella argón durante 15 minutos. A continuación se adiciona el monómero correspondiente para obtener una disolución con una concentración 5×10^{-3} M. Se efectúan sucesivos barridos de potencial entre un valor superior al de oxidación del monómero y otro en el que el polímero se encuentre en su forma reducida. Los electrodos modificados así obtenidos se lavan con acetonitrilo y se secan al aire para ser caracterizados posteriormente en una disolución de TBAHFP en acetonitrilo y en ausencia de monómero.

PEDOT-ANT (P88).



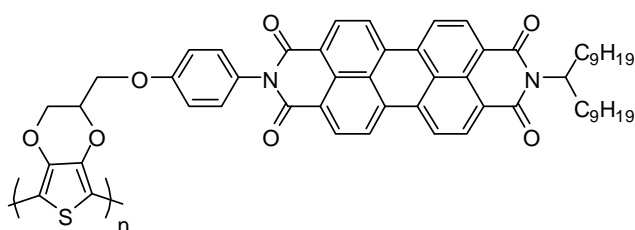
Siguiendo el método general de síntesis electroquímica de polímeros, la polimerización electroquímica del monómero de EDOT-AQ **88** se llevó a cabo barriendo repetidamente el potencial entre -1.0 V y 1.1 V (vs. Fc/Fc⁺).

PEDOT-TCAQ (P89).



Siguiendo el método general de síntesis electroquímica de polímeros, la polimerización electroquímica del monómero de EDOT-TCAQ **89** se llevó a cabo barriendo repetidamente el potencial entre -0.6 V y 1.1 V (vs. Fc/Fc⁺).

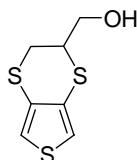
PEDOT-PDI (P90).



Siguiendo el método general de síntesis electroquímica de polímeros, la polimerización electroquímica del monómero de EDOT-PDI **90** se llevó a cabo barriendo repetidamente el potencial entre -0.6 V y 1.1 V (vs. Fc/Fc⁺).

1.4.2- Síntesis de derivados funcionalizados de EDTT y PEDTT.

Hidroximetil-EDTT (91).



Bajo atmósfera de argón, una disolución de 3,4-dimetoxitiofeno (**38**) (1.8 g, 12.5 mmol), 2,3-dimercapto-1-propanol (**117**) (6.22 g, 50 mmol) y ácido *p*-toluensulfónico (238 mg, 1.25 mmol) en 80 ml de tolueno anhidro fue calentada a 80 °C durante 48 horas. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, el sólido resultante fue disuelto en diclorometano y lavado sucesivamente con disolución saturada de NaHCO₃ y con agua. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente en el rotavapor y el residuo fue purificado mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/diclorometano, 2:8) para dar 755 mg (30%) de **91** como un aceite incoloro.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz): δ= 7.01 (sistema AB, *J*= 3.3 Hz, 2H, *Th*), 3.97- 3.75 (m, 2H, -CH₂-OH), 3.63-3.51 (m, 1H, -CH-S), 3.35 (dd, *J*= 13.6 Hz, *J*= 3.2 Hz, 1H, -CH₂-S), 3.15 (dd, *J*= 13.6 Hz, *J*= 6.3 Hz, 1H, CH₂-S), 2.04 (t, *J*= 5.6 Hz, 1H, -OH).

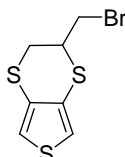
¹³C-RMN (CDCl₃, 50 MHz): δ= 125.6, 124.4, 118.7, 118.6, 64.2 (-CH₂-OH), 42.3 (-CH-S-CAr), 30.0 (-CH₂-S-CAr).

FTIR (KBr): ν= 3366, 3094, 2925, 1471, 1415, 1327, 1039, 860, 776 cm⁻¹.

EM (IE) (*m/z*, %I): 204 (M⁺, 100).

Anal. calcd. para C₇H₈OS₃: C, 41.15 %; H, 3.95 %; S, 47.08 %. Encontrado C, 41.05 %; H, 3.97 %; S, 47.18 %.

Bromometil-EDTT (92).



Bajo atmósfera de argón, se añadió gota a gota tribromuro de fósforo (1.09 g, 4.03 mmol) sobre una disolución de hidroximetil-EDTT **91** (600 mg, 2.94 mmol) en 30 ml de THF anhidro a 0°C. La mezcla se agitó durante 12 horas a temperatura ambiente y, transcurrido ese tiempo, se eliminó el disolvente a presión reducida, se añadió agua al residuo y se extrajo con diclorometano. Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano). Se obtuvieron 557 mg (71%) de **92** como un aceite incoloro.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz): δ= 7.04 (sistema AB, *J*= 3.2 Hz, 1H, *Th*), 6.97 (sistema AB, *J*= 3.2 Hz, 1H, *Th*), 3.86 (dd, *J*= 12.1 Hz, *J*= 10.8 Hz, 1H), 3.70- 3.61 (m, 2H), 3.40-3.34 (m, 2H).

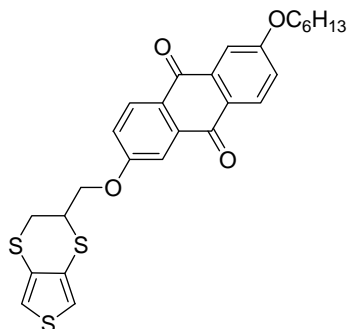
¹³C-RMN (CDCl₃, 50 MHz): δ= 124.9, 123.4, 119.0, 118.3, 39.7 (-CH-S-C_{Ar}), 33.6 (-CH₂-Br), 30.9 (-CH₂-S-C_{Ar}).

FTIR (KBr): ν= 3095, 2922, 1470, 1415, 1324, 1205, 858, 772 cm⁻¹.

EM (IE) (*m/z*, %I): 268 (M⁺, 60), 187 (M⁺-Br, 100).

Anal. calcd. para C₇H₇BrS₃: C, 31.46 %; H, 2.64 %; S, 36.00 %. Encontrado C, 31.55 %; H, 2.70 %; S, 36.05 %.

EDTT-AQ (93).



Siguiendo un procedimiento análogo al empleado para la síntesis del derivado EDOT-AQ (**88**), sobre una disolución de bromometil-EDTT (**92**) (300 mg, 1.12 mmol) y 2-hexiloxi-6-hidroxi-9,10-antraquinona (**103**) (362 mg, 1.12 mmol) en 45 ml de N,N-dimetilformamida anhidra, se añadieron carbonato potásico (232 mg, 1.68 mmol) y una cantidad catalítica de yoduro potásico bajo atmósfera de argón. La purificación del crudo mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/diclorometano, 1:1) dio lugar a 85 mg (15 %) de **93** como un sólido amarillo.

^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 8.24 (d, J = 8.6 Hz, 1H, *Ant*), 8.22 (d, J = 8.6 Hz, 1H, *Ant*), 7.72 (d, J = 2.7 Hz, 1H, *Ant*), 7.69 (d, J = 2.7 Hz, 1H, *Ant*), 7.28-7.19 (m, 2H, *Ant*), 7.04 (sistema AB, J = 3.4 Hz, 2H, *Th*), 4.53 (dd, J = 9.5 Hz, J = 9.4 Hz, 1H, O-CH₂-CH), 4.31 (dd, J = 9.5 Hz, J = 5.3 Hz, 1H, O-CH₂-CH), 4.14 (t, J = 6.4 Hz, 2H, -OCH₂-R), 3.93-3.81 (m, 1H, -CH-), 3.44 (dd, J = 13.7 Hz, J = 3.2 Hz, 1H, CH₂-S), 3.33 (dd, J = 13.7 Hz, J = 5.3 Hz, 1H, CH₂-S), 1.89-1.78 (m, 2H, -CH₂-), 1.39-1.25 (m, 6H, -CH₂-), 0.92 (t, J = 7.9 Hz, 3H, -CH₃).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 125 MHz): δ = 182.22 (C=O), 182.01 (C=O), 164.13 (C_{Ar}-O), 162.97 (C_{Ar}-O), 135.90, 135.73, 129.79, 129.73, 127.64, 126.88, 125.07, 123.55, 121.01, 120.75, 118.99, 118.62, 110.85, 110.60, 69.26, 68.84, 38.22, 31.50, 29.95, 28.97, 25.62, 22.57, 14.01.

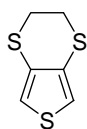
FTIR (KBr): ν = 3094, 2924, 2853, 1731, 1669, 1590, 1466, 1327, 1304, 1230, 746 cm^{-1} .

EM (IE) (m/z , %I): 510 (M^+ , 17), 187 (100).

Anal. calcd. para $C_{27}H_{26}O_4S_3$: C, 63.50 %; H, 5.13 %; S, 18.84 %. Encontrado C, 63.83 %; H, 5.37 %; S, 18.97 %.

P.f. (hexano/ diclorometano): 72 °C.

3,4-Etilenditiatiofeno (EDTT, 50).⁷⁴

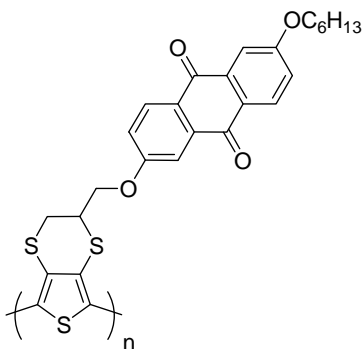


Bajo atmósfera de argón, una disolución de 3,4-dimetoxitiofeno (**38**) (200 mg, 1.39 mmol), 1,2-etanoditiol (524 mg, 5.56 mmol) y ácido *p*-toluensulfónico (238 mg, 1.25 mmol) en 20 ml de tolueno anhidro fue calentada a reflujo durante 24 horas. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, el sólido resultante fue disuelto en diclorometano y lavado sucesivamente con disolución acuosa saturada de $NaHCO_3$ y con agua. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente en el rotavapor y el residuo fue purificado mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/diclorometano, 1:1) para dar 100 mg (41 %) de **50** como un aceite incoloro.

1H -RMN ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 6.96 (s, 2H, *Th*), 3.22 (s, 4H, $-CH_2-S$).

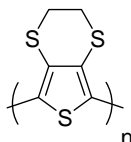
^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 50 MHz): δ = 125.04, 118.03, 28.01.

PEDTT-AQ (P93).



Siguiendo el método general de síntesis electroquímica de polímeros descrito en el apartado 1.4.1.4, la polimerización electroquímica del monómero de EDTT-AQ **93** se llevó a cabo barriendo repetidamente el potencial entre -0.35 V y 1.05 V (vs. Fc/Fc⁺).

PEDTT.



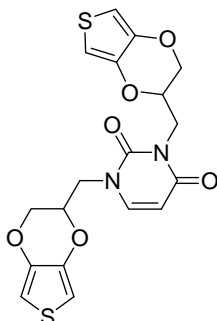
Siguiendo el método general de síntesis electroquímica de polímeros descrito en el apartado 1.4.1.4, la polimerización electroquímica del monómero de EDTT **50** se llevó a cabo barriendo repetidamente el potencial entre -0.5 V y 1.1 V (vs. Fc/Fc⁺).

1.4.3- Síntesis del derivado PEDOT-uracilo.

EDOT-uracilo (**94**) y EDOT-uracilo-EDOT (**119**).

Una disolución de clorometil-EDOT (**87**) (400 mg, 2.10 mmol), uracilo (**118**) (2,12 g, 18.9 mmol) y K_2CO_3 (2.61 g, 18.9 mmol) en 100 ml de dimetilsulfóxido fue calentada a 90 °C durante 48 horas. Se dejó que la mezcla alcanzase la temperatura ambiente, se vertió sobre 200 ml de agua y se extrajo con diclorometano. Los extractos orgánicos se lavaron con agua, se secaron sobre sulfato magnésico anhidro y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo fue purificado mediante cromatografía flash (gel de sílice, diclorometano/acetato de etilo, 7:3) para dar 63 mg (14%) de **119** y 348 mg de una mezcla de los productos monosustituídos en posiciones N-1 (**94**) y N-3. La mezcla de isómeros fue recrystalizada de metanol, obteniéndose 175 mg (31%) del correspondiente derivado N-1 monosustituido **94** como cristales blancos.

EDOT-Uracilo-EDOT (**119**):



1H -RMN ($CDCl_3$, 200 MHz): δ = 7.15 (dd, J = 7.9 Hz, J = 3.6 Hz, 1H, *Uracilo*), 6.38 (sistema AB, J = 3.8 Hz, 2H, *Th*), 6.31 (sistema AB, J = 3.6 Hz, 2H, *Th*), 5.76 (d, J = 7.9 Hz, 1H, *Uracilo*), 4.50-3.80 (m, 10H).

^{13}C -RMN ($CDCl_3$, 75 MHz): δ = 162.62 (C=O), 151.70 (C=O), 150.76, 143.54, 143.46, 141.28, 140.83, 101.49, 100.64, 100.54, 99.99, 99.70, 71.04, 71.07, 66.64, 65.45, 49.62 (CH_2-N_1), 40.96 (CH_2-N_3).

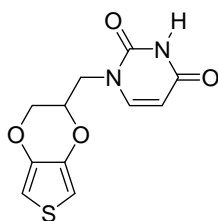
FTIR (KBr): ν = 2924, 2854, 1709, 1661, 1483, 1453, 1377, 1139, 1016, 758 cm^{-1} .

EM (IE) (m/z , %I): 420 (M^+ , 42), 266 (16), 154 (100).

Anal. calcd. para $C_{18}H_{16}N_2O_6S_2$: C, 51.42 %; H, 3.84 %; N, 6.66 %; S, 15.25 %.
Encontrado: C, 51.65 %; H, 3.88 %; N, 6.44 %; S, 15.67 %.

P.f. (diclorometano/acetato de etilo): 55 °C.

Uracilo-EDOT (**94**):



^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 8.56 (bs, 1H, N-H), 7.16 (d, J = 7.9 Hz, 1H, *Uracilo*), 6.39 (sistema AB, J = 3.7 Hz, 2H, *Th*), 5.71 (dd, J = 7.9 Hz, J = 2.3 Hz, 1H, *Uracilo*), 4.53-4.48 (m, 1H, -CH-O- C_{Ar}), 4.28 (dd, J = 12.0 Hz, J = 2.3 Hz, 1H), 4.17 (dd, J = 14.6 Hz, J = 3.2 Hz, 1H), 4.02 (dd, J = 12.0 Hz, J = 5.6 Hz, 1H), 3.84 (dd, J = 14.6 Hz, J = 7.8 Hz, 1H).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 163.13 (C=O), 150.79 (C=O), 145.27 (N-C=C), 140.80 (C_{Ar} -O), 139.88 (C_{Ar} -O), 102.18, 100.72, 100.61, 71.29, 65.41, 48.48 (CH_2 -N).

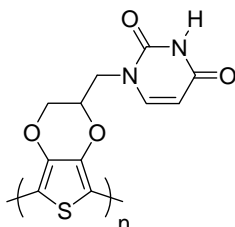
FTIR (KBr): ν = 3187, 3094, 3058, 1669, 1488, 1454, 1380, 1143, 1018, 858, 783 cm^{-1} .

EM (IE) (m/z , %I): 266 (M^+ , 52), 154 (M^+ - *Uracilo*, 100).

Anal. calcd. para $C_{11}H_{10}N_2O_4S$: C, 49.62 %; H, 3.79 %; N, 10.52 %; S, 12.04 %.
Encontrado C, 49.45 %; H, 3.87 %; N, 10.44 %; S, 11.97 %.

P.f. (metanol): 190°C.

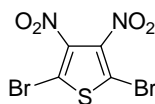
PEDOT-uracilo (P94).



Siguiendo el método general de síntesis electroquímica de polímeros descrito en el apartado 1.4.1.4, la polimerización electroquímica del monómero de EDOT-uracilo **94** se llevó a cabo barriendo repetidamente el potencial entre -0.75 V y 1.25 V (vs. Fc/Fc⁺).

1.4.4- Síntesis de polímeros de bajo gap.

2,5-Dibromo-3,4-dinitrotiofeno (**123**).¹²⁸



Se adicionó gota a gota 2,5-dibromotiofeno (**122**) (4.78 g, 20 mmol) sobre mezcla sulfonítrica (6.4 ml de HNO₃ fumante, 12.8 ml de H₂SO₄ fumante y 8.4 ml de H₂SO₄ concentrado) a 0° C y se dejó evolucionar la reacción a esa temperatura durante 3.5 horas. A continuación el crudo se vertió sobre hielo y el precipitado formado se aisló por filtración lavando abundantemente con agua fría. La purificación final se llevó a cabo mediante recristalización de metanol, obteniéndose 3.04 g (46%) de **123** como un sólido ligeramente amarillo.

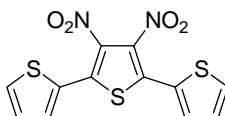
¹³C-RMN (CDCl₃, 50 MHz): δ=159.7, 113.7.

EM (IE) (*m/z*, %I): 332 (76), 302 (31), 161 (67), 133 (34), 80 (100).

FTIR (KBr): $\nu = 1546, 1501, 1454, 1405, 1390, 1345, 1317, 1082, 937, 900, 802, 749, 736 \text{ cm}^{-1}$.

P.f. (metanol)= 135 – 136 °C. (Literatura: 135 - 137 °C).

3',4'-Dinitro-2,2':5',2''-tertiofeno (125).^{97,127}



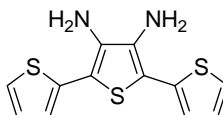
Bajo atmósfera de argón, se disolvió 2,5-dibromo-3,4-dinitrotiofeno (**123**) (5.01 g, 15.1 mmol) en 90 ml de tetrahidrofurano anhidro y se adicionó tributylestanniltiofeno (**124**) (13.47 g, 36.1 mmol) y $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (108 mg, 0.154 mmol). El crudo de reacción se calentó a reflujo durante 24 horas. Finalizado este tiempo, se dejó que la reacción alcanzara la temperatura ambiente y su volumen se redujo a la mitad, eliminando el disolvente a presión reducida. Se adicionó hexano hasta la aparición de un precipitado que se aisló por filtración y se lavó abundantemente con hexano. Se obtuvieron 3.01 g (59%) de **125** como un sólido marrón claro.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.61$ (dd, $J^3 = 5.1 \text{ Hz}$, $J^4 = 1.2 \text{ Hz}$, 2H), $\delta = 7.55$ (dd, $J^3 = 3.8 \text{ Hz}$, $J^4 = 1.2 \text{ Hz}$, 2H), $\delta = 7.18$ (dd, $J^3 = 5.1 \text{ Hz}$, $J^3 = 3.8 \text{ Hz}$, 2H).

EM (IE) (m/z , %I): 338 (M^+ , 100).

P.f. (hexano): 148-149 °C. (Literatura 149-151 °C).

3',4'-Diamino-2,2':5',2''-tertiofeno (78).^{97,127}



Sobre una suspensión de **125** (1.0 g, 2.96 mmol) en una mezcla de 45 ml de HCl concentrado y 45 ml de etanol se adicionaron 16.5 g de estaño en pequeñas

porciones. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas. El sólido resultante se recogió por filtración y se suspendió en 300 ml de éter dietílico, se trató con una disolución acuosa de hidróxido sódico 4M y cuando se observó la disolución del sólido se separaron las fases. La fase etérea se secó sobre sulfato magnésico anhidro y se eliminó el disolvente a presión reducida para dar 514 mg (62%) de **78** como un sólido marrón.

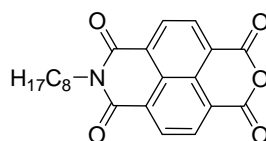
^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz): δ = 7.25 (dd, J^3 = 4.9 Hz, J^4 = 1.5 Hz, 2H), 7.09–7.05 (m, 4H), 3.75 (bs, 4H, NH_2).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz): δ = 135.9, 133.6, 127.7, 124.0, 123.9, 110.0.

EM (IE) (m/z , %I): 278 (M^+ , 100).

P.f. (éter dietílico): 96-97 °C. (Literatura 96-96.5 °C).

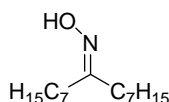
N-(n-Octil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboximida (127).¹²⁹



Bajo atmósfera de argón, una disolución de dianhídrido 1,4,5,8-naftalentetracarboxílico (**126**) (5.0 g, 18.6 mmol) en 50 ml de N,N-dimetilformamida se calentó a reflujo. Posteriormente se adicionó gota a gota n-octilamina (2.41 g, 18.6 mmol) y la mezcla se calentó a reflujo durante 18 horas. Se dejó que el crudo alcanzase la temperatura ambiente y posteriormente se enfrió a 4°C durante 2 horas. A continuación se filtró la disolución y el disolvente se eliminó a presión reducida. El sólido obtenido se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, diclorometano) para dar 1.9 g (27 %) de **127** como un sólido amarillo.

^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 8.82 (s, 4H, *Naftaleno*), 4.20 (t, J = 7.5 Hz, 2H, -N- CH_2), 1.82-1.66 (m, 2H, - CH_2 -), 1.44 (m, 10H, - CH_2 -), 0.88 (t, J = 6.8 Hz, 3H, - CH_3).

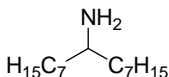
8-Pentadecilhidroxilamina (129).¹⁰⁵



Siguiendo un procedimiento análogo al empleado en la síntesis de la hidroxilamina **108**, una disolución de 8-pentadecanona (**128**) (5.88 g, 26 mmol) se trató con 4.42 g de clorohidrato de hidroxilamina en 80 ml de etanol absoluto y 40 ml de piridina. Se obtuvieron 5.64 g (90%) de **129** como un aceite amarillo que se utilizó sin posterior purificación para la obtención de **130** en la etapa siguiente.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz): δ= 2.21 (t, 2H, -CH₂-), 1.35 (m, 22H), 0.83 (t, 6H, -CH₃).

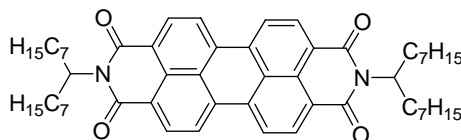
8-Pentadecilamina (130).¹⁰⁵



Siguiendo un procedimiento análogo al empleado en la síntesis de la amina **109**, una disolución de 8-pentadecilhidroxilamina (**129**) (5.78 g, 24 mmol) en 60 ml de tolueno anhidro se trató con hidruro de litio y aluminio (3.56 g, 94 mmol). Se obtuvieron 5.08 g (93%) de **130** como un aceite blanquecino que fue empleado como precursor sintético sin posterior purificación.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz): δ= 2.95 (m, 1H, -CH-N), 1.50 (m, 24 H, -CH₂-), 0.83 (t, 6H, -CH₃).

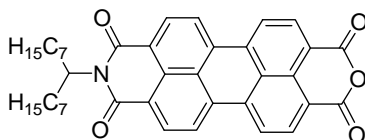
N,N-Di(8'-pentadecil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximida) (131).¹⁰⁶



Siguiendo un procedimiento análogo al empleado en la síntesis del derivado de PDI **111**, el dianhídrido 3,4,9,10-perilenotetracarboxílico (**109**) (5.1 g, 13 mmol), se hizo reaccionar con 8-pentadecilamina (**130**) (5.9 g, 26 mmol) y acetato de zinc (1.83 g, 10 mmol) en 25 g de imidazol. La purificación del crudo de reacción mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/diclorometano, 3:7) permitió obtener 6.0 g (57 %) de **131** como un sólido rojo.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz): δ= 8.59 (m, 4H, *Pery*), 8.52 (m, 4H, *Pery*), 5.16 (m, 2H, -CH-N), 2.23 (m, 4H, -CH₂-), 1.84 (m, 4H, -CH₂-), 1.21 (m, 40H, -CH₂-), 0.79 (t, 12H, -CH₃).

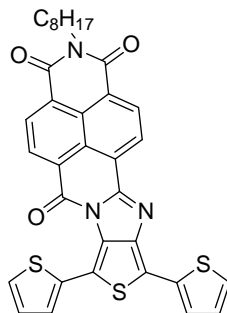
3,4-Anhídrido N-(8-pentadecil)-9,10- diimida-3,4,9,10-perilentetracarboxílico (132).¹⁰⁶



Siguiendo un procedimiento análogo al empleado en la síntesis del derivado de PDI **109**, una disolución del derivado de PDI **131** (5.8 g, 7.1 mmol) en *tert*-butanol se trató con hidróxido potásico (1.4 g, 24.6 mmol). La purificación mediante cromatografía flash (gel de sílice, diclorometano/ácido acético, 9:1) permitió obtener 2.73 g (63 %) de **132** como un sólido rojo.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz): δ= 8.63 (br, 2H, *Pery*), 8.54 (m, 6H, *Pery*), 5.15 (m, 1H, -CH-N-), 2.21 (m, 2H, -CH₂-), 1.85 (m, 6H, -CH₂-), 1.20 (m, 16H, -CH₂-), 0.80 (t, 6H, -CH₃).

Naftalenoamidina-monoimida-tertiofeno (NFT-3T) (96).



Una mezcla de N-(n-octil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboximida (**127**) (115.8 mg, 0.305 mmol), **78** (170 mg, 0.611 mmol) y 3 g de imidazol se calentó a 150° C durante 5 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, se adicionó sobre el crudo de reacción una disolución acuosa de ácido clorhídrico al 18 %. Se extrajo con diclorometano y se secó sobre sulfato magnésico anhidro. El disolvente se eliminó a presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, diclorometano/hexano 8:2) para obtener 79 mg (42 %) de **96** como un sólido azul-verdoso.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz): δ= 8.75 (d, *J*= 7.7 Hz, 1H, *Naftaleno*), 8.67 (d, *J*= 7.7 Hz, 1H, *Naftaleno*), 8.66 (d, *J*= 7.7 Hz, 1H, *Naftaleno*), 8.59 (d, *J*= 7.7 Hz, 1H, *Naftaleno*), 7.50 (dd, ³*J*= 7.5 Hz, ⁴*J*= 2.1 Hz, 1H, *Th*), 7.40-7.39 (m, 1H, *Th*), 7.34-7.32 (m, 1H, *Th*), 7.27-7.25 (m, 1H, *Th*), 7.17 (dd, ³*J*= 6.2 Hz, ³*J*= 7.2 Hz, 1H, *Th*), 7.06 (dd, ³*J*= 6.2 Hz, ³*J*= 7.2 Hz, 1H, *Th*), 4.14 (t, *J*= 7.4 Hz, 2H, -N-CH₂), 1.79-1.68 (m, 4H, -CH₂-), 1.50-1.35 (m, 8H, -CH₂-), 0.88 (t, 3H, -CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz): δ= 162.60 (C=O), 162.33 (C=O), 156.40, 153.98, 145.05, 133.12, 132.61, 130.66, 130.38, 127.76, 127.43, 127.01, 126.52, 126.10, 125.03, 124.77, 124.51, 111.81, 40.91 (-N-CH₂-), 31.81, 29.30, 29.23, 28.09, 27.17, 22.64, 14.07.

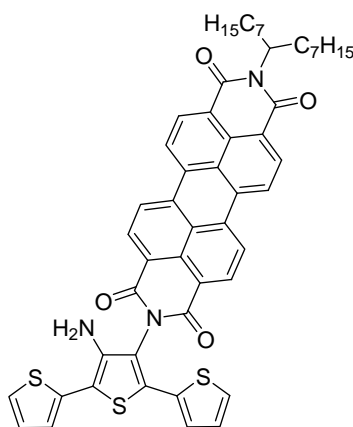
FTIR (KBr): ν= 2924, 2854, 1705, 1668, 1598, 1463, 1377, 1339, 1265, 764, 690 cm⁻¹.

EM (IE) (m/z , %I): 621 (M^+ , 100).

Anal. calcd. para $C_{34}H_{27}N_3O_3S_3$: C, 65.68 %; H, 4.38 %; N, 6.76 %; S, 15.47 %.
Encontrado C, 65.48 %; H, 4.48 %; N, 6.66 %; S, 15.41 %.

P.f. (hexano/diclorometano): 264-265 °C.

Perilenodiimida-tertiofeno (133).



Bajo atmósfera de argón, una mezcla de 3',4'-diamino-2,2':5',2''-tertiofeno (**78**) (300 mg, 1.08 mmol), N-(8-pentadecil)-3,4,9,10-perilentetracarboxílico 3,4-anhídrido-9,10-imida (**128**) (361 mg, 0.6 mmol), acetato de zinc (110 mg, 0.60 mmol) y 3 g de imidazol se calentó a 180 °C durante 2 horas. Tras enfriar a temperatura ambiente, se adicionó sobre el crudo de reacción una disolución acuosa de ácido clorhídrico al 18 %. La mezcla se extrajo con diclorometano, se secó sobre sulfato magnésico anhidro y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/acetato de etilo, 7:3) para dar 346 mg (67%) de **133** como un sólido rojo.

1H -RMN ($CDCl_3$, 300 MHz): δ = 8.76 (d, J = 8.4 Hz, 2H, *Pery*), 8.69-8.65 (m, 6H, *Pery*), 7.31 (dd, 3J = 5.3 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, *Th*), 7.20 (dd, 3J = 3.3 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, *Th*), 7.12 (dd, 3J = 3.3 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, *Th*), 7.09-7.02 (m, 2H, *Th*), 6.91 (dd, 3J = 4.5 Hz, 3J = 4.5 Hz, 1H, *Th*), 5.21 (m, 1H, -CH-N), 3.83 (bs, 2H, -NH₂), 2.24 (m, 2H, -CH₂-), 1.87 (m, 2H, -CH₂-), 1.54 (s, 6H, -CH₂-), 1.29-1.21 (m, 14H, -CH₂-), 0.83 (t, 6H, -CH₃).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 163.06 (C=O), 138.14, 135.46, 135.40, 134.00, 133.30, 132.19, 131.02, 130.08, 129.33, 127.76, 127.41, 126.69, 126.18, 125.61, 125.46, 124.34, 124.29, 123.39, 122.99, 122.92, 120.27, 109.58, 54.87 (N-CH), 31.79, 29.69, 29.50, 29.22, 27.03, 22.60, 14.06.

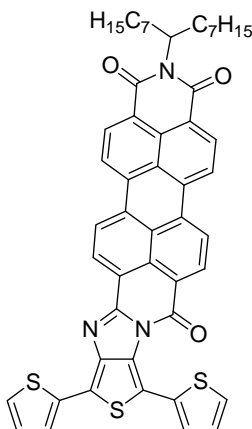
FTIR (KBr): ν = 3421, 2924, 2854, 1695, 1654, 1593, 1578, 1334, 1252 cm^{-1} .

EM (FAB) (m/z): 862 ($\text{M}^+ + 1$), 652 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15} - \text{CH} - \text{C}_7\text{H}_{15}$).

Anal. calcd. para $\text{C}_{51}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}_4\text{S}_3$: C, 71.05 %; H, 5.49 %; N, 4.87 %. Encontrado C, 71.40 %; H, 5.70 %; N, 5.08 %.

P.f. (hexano/acetato de etilo): 156-157 $^\circ\text{C}$.

Perilenoamidina-monoimida-tertiofeno (PR-3T) (97).



Una mezcla de perilenodiimida-tertiofeno (**133**) (140 mg, 0.16 mmol), acetato de zinc (30 mg, 0.16 mmol) y 1.5 g de imidazol fue calentada a 140 $^\circ\text{C}$ durante 48 horas bajo atmósfera de argón. Tras enfriar a temperatura ambiente, se adicionó sobre el crudo de reacción una disolución acuosa de ácido clorhídrico al 18 %. La mezcla se extrajo con diclorometano, se secó sobre sulfato magnésico anhidro y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, diclorometano/ácido acético, 10:1) y el sólido

obtenido se lavó abundantemente con una mezcla de hexano/acetato de etilo (7:3) para dar 27 mg (20 %) de **97** como un sólido violeta.

^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 8.12 (bs, 2H, *Pery*), 7.93 (d, J = 8.0 Hz, 1H, *Pery*), 7.82 (d, J = 8.0 Hz, 1H, *Pery*), 7.74 (d, J = 8.2 Hz, 1H, *Pery*), 7.71 (d, J = 8.2 Hz, 1H, *Pery*), 7.63-7.56 (m, 2H, *Pery*), 7.38 (dd, 3J = 5.2 Hz, 4J = 1.2 Hz, 1H, *Th*), 7.08 (dd, 3J = 3.6 Hz, 3J = 3.4 Hz, 1H, *Th*), 6.80 (dd, 3J = 3.6 Hz, 4J = 1.0 Hz, 1H, *Th*), 6.74 (dd, 3J = 3.6 Hz, 4J = 1.0 Hz, 1H, *Th*), 6.46 (dd, 3J = 4.0 Hz, 3J = 3.8 Hz, 1H, *Th*), 6.33-6.31 (m, 1H, *Th*), 5.11 (m, 1H, -CH-N), 2.19 (m, 2H, -CH₂-), 1.91 (m, 2H, -CH₂-), 1.56 (s, 4H, -CH₂-), 1.36-1.25 (m, 16H, -CH₂-), 0.88 (t, 6H, -CH₃).

^{13}C -NMR (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 155.96, 153.14, 144.67, 134.38, 132.88, 132.81, 132.63, 131.96, 129.90, 128.55, 126.98, 126.81, 125.47, 125.34, 124.76, 123.73, 122.39, 121.95, 121.61, 119.55, 110.80, 105.88, 54.35 (-CH-N), 32.39, 31.88, 29.58, 29.31, 27.18, 22.67, 14.14.

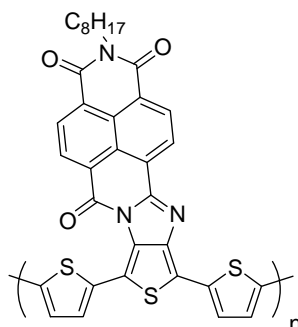
FTIR (KBr): ν = 2924, 2852, 1695, 1654, 1593, 1578, 1335, 1265 cm^{-1} .

EM (FAB) (m/z): 845 (M^+), 634 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_{15}-\text{CH}-\text{C}_7\text{H}_{15}$).

Anal. calcd. para $\text{C}_{51}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}_3\text{S}_3$: C, 72.57 %; H, 5.37 %; N, 4.98 %. Encontrado C, 72.33 %; H, 5.68 %; N, 4.86 %.

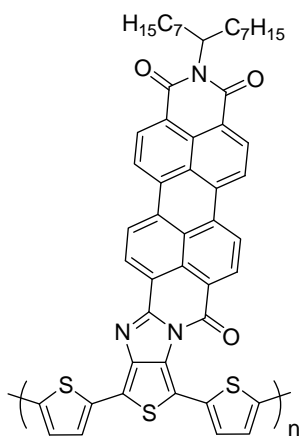
P.f. (hexano/ acetato de etilo) > 300 °C.

Politiofeno-naftaleno (P96).



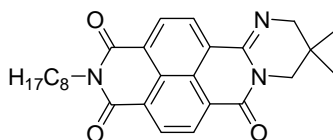
Siguiendo el método general de síntesis electroquímica de polímeros descrito en el apartado 1.4.1.4, la polimerización electroquímica del monómero NFT-3T (**96**) se llevó a cabo barriendo repetidamente el potencial entre -0.52 V y 0.80 V (vs. Fc/Fc⁺).

Politiofeno-perileno (P97).



Siguiendo el método general de síntesis electroquímica de polímeros descrito en el apartado 1.4.1.4, la polimerización electroquímica del monómero Per-3T (**97**) se llevó a cabo barriendo repetidamente el potencial entre -0.65 V y 0.63 V (vs. Fc/Fc⁺).

Derivado de naftalenoamidina-monoimida (135).



Sobre una disolución de N-(*n*-octil)-naftalen-1,8-dicarboxianhídrido-4,5-dicarboximida (**127**) (150 mg, 0.40 mmol) en 30 ml de 1,2-diclorobenceno, se añadió 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano (**134**) (1.19 g, 12 mmol). La disolución se calentó a reflujo durante 3 horas y posteriormente el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, diclorometano/acetato de etilo, 95:5) para dar 155 mg (87%) de **135** como un sólido amarillo.

^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz): δ = 8.74 (d, J = 7.6 Hz, 1H, *Naftaleno*), 8.71 (d, J = 7.6 Hz, 1H, *Naftaleno*), 8.66 (d, J = 7.6 Hz, 1H, *Naftaleno*), 8.63 (d, J = 7.6 Hz, 1H, *Naftaleno*), 4.18 (t, J = 7.4 Hz, 2H, -N-CH₂), 3.81 (s, 2H, -CH₂-N), 3.59 (s, 2H, -CH₂-N), 1.77-1.68 (m, 2H, -CH₂-), 1.39-1.27 (m, 10H, -CH₂-), 1.10 (s, 6H, -CH₃), 0.87 (t, 3H, -CH₃).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz): δ = 163.32 (C=O), 163.20 (C=O), 160.84 (C=O), 144.54, 130.88, 130.79, 129.90, 128.69, 127.45, 126.35, 125.95, 123.93, 58.25, 50.86, 40.80, 31.79, 29.29, 29.18, 28.08, 27.66, 27.10, 24.61, 22.61, 14.06.

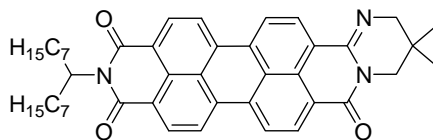
EM (IE) (m/z , %I): 445 (M^+ , 100).

FTIR (KBr): ν = 2924, 2853, 1703, 1661, 1627, 1468, 1353, 1264, 768 cm^{-1} .

Anal. calcd. para $\text{C}_{27}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_3$: C, 72.78 %; H, 7.01 %; N, 9.43 %. Encontrado C, 72.21 %; H, 7.09 %; N, 9.26 %.

P.f. (diclorometano/acetato de etilo): 198-199 °C.

Derivado de perilenoamidina-monoimida (**136**).¹⁰⁶



Sobre una disolución de **132** (150 mg, 0.25 mmol) en 20 ml de 1,2-diclorobenceno, se añadió 1,3-diamino-2,2-dimetilpropano (745 mg, 7.3 mmol) (**134**). La disolución se calentó a reflujo durante 3 horas y posteriormente el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, diclorometano/metanol, 97:3) para dar 155 mg (93%) de **136** como un sólido rojo.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz): δ= 8.60-8.40 (m, 8H, *Pery*), 5.19 (m, 1H, -CH-N-), 3.79 (s, 2H, -CH₂-N), 3.56 (s, 2H, -CH₂-N), 2.28 (m, 2H, -CH₂-), 1.88 (m, 2H, -CH₂-), 1.30-1.21 (m, 20H, -CH₂-), 1.11 (s, 6H, -CH₃), 0.82 (t, 6H, -CH₃).

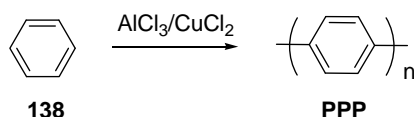
*Capítulo 2: Diseño y Síntesis de Polímeros
Conjugados Dador-Aceptor para el Estudio de
Procesos Fotoinducidos*

2.1- Antecedentes

A pesar de la importancia que, como se ha mencionado en los antecedentes del Capítulo 1, los métodos electroquímicos presentan en la síntesis de polímeros semiconductores, los métodos químicos también ocupan un lugar destacado entre las técnicas sintéticas que han hecho posible el desarrollo de nuevos polímeros conjugados con unas propiedades y características cada vez más perfeccionadas.

La síntesis de polímeros conjugados puede abordarse a través de diferentes metodologías sintéticas, muchas de ellas particulares de cada tipo de polímero conjugado. Así, los derivados de poli-*p*-fenilenvinileno (PPVs) pueden ser preparados mediante reacciones de eliminación a través de los métodos de Wessling¹³³ y de Gilch.¹³⁴ Aunque estos métodos permiten la producción de polímeros a gran escala, los defectos estructurales son frecuentes en el material final. Los PPVs también pueden ser preparados mediante reacción de Wittig o condensaciones análogas.¹³⁵ Sin embargo, una posterior etapa de isomerización *cis-trans* es necesaria para la obtención de polímeros con configuración *trans* en todas las posiciones vinílicas.^{135a}

Por su parte, los derivados de poli-*p*-fenileno (PPPs) pueden ser sintetizados a través del método de Kovacic¹³⁶ (Esquema 29), aunque las condiciones de reacción son incompatibles con una gran variedad de grupos funcionales.



Esquema 29. Síntesis de PPPs mediante el método de Kovacic.

133. R. A. Wessling, *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, **1985**, 72, 55.

134. H. G. Gilch, W. L. Wheelwright, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **1966**, 4, 1337.

135. (a) K. D. Gourley, C. P. Lillya, J. R. Reynolds, J. C. W. Chien, *Macromolecules*, **1984**, 17, 1025; (b) Z. K. Chen, H. Meng, Y. H. Lai, W. Huang, *Macromolecules*, **1999**, 32, 4351; (c) T. Ahn, S. Y. Song, H. K. Shim, *Macromolecules*, **2000**, 33, 6764.

136. P. Kovacic, M. B. Jones, *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 357.

Los derivados de politiofeno (PTs) pueden ser preparados mediante oxidación con tricloruro de hierro¹³⁷ o mediante polimerización electroquímica, como ya se presentó en los antecedentes del Capítulo 1. Sin embargo, ninguno de estos métodos permite obtener polímeros regioregulares a partir de tiofenos sustituidos en posición 3.

2.1.1- Métodos de síntesis de polímeros conjugados mediante acoplamientos organometálicos.

Los acoplamientos organometálicos, ampliamente empleados en la síntesis de moléculas discretas para la creación de enlaces C-C, han encontrado una aplicación muy importante en la obtención de polímeros conjugados, especialmente cuando se requieren polímeros regio- y estéreo-regulares. En las siguientes secciones se revisan algunos de los acoplamientos más utilizados con este fin.

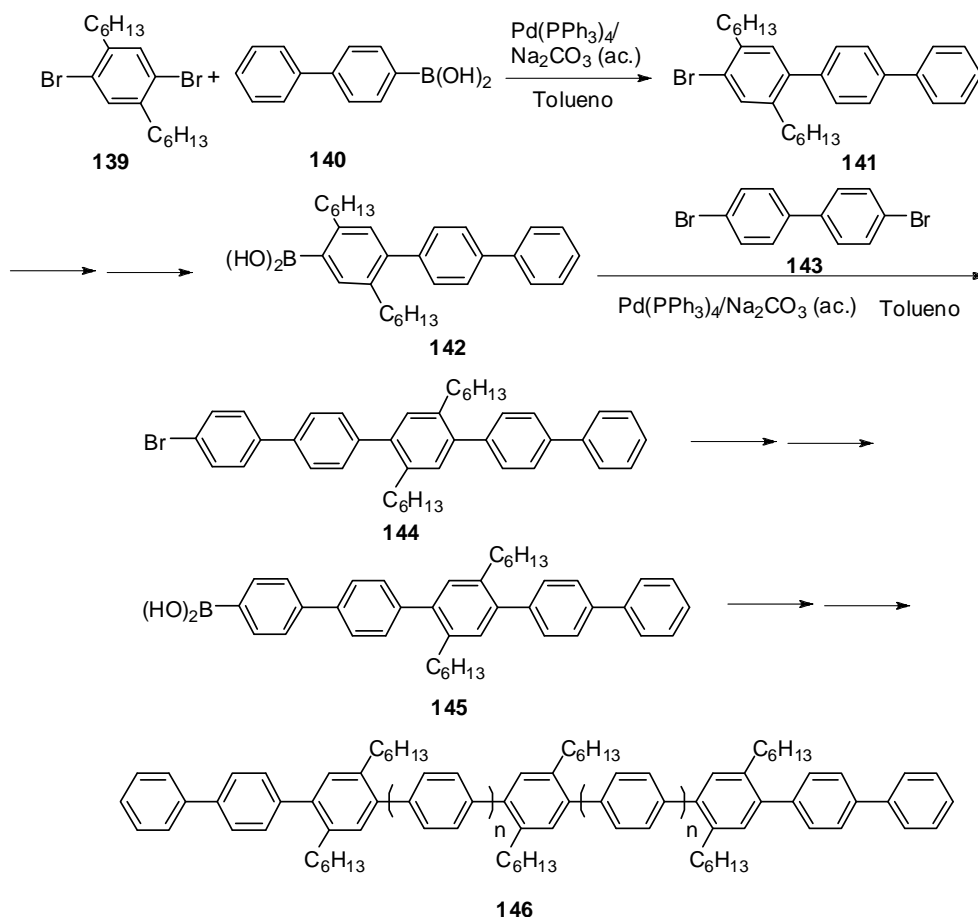
2.1.1.1- Reacción de acoplamiento con derivados de boro. (Acoplamiento de Suzuki-Miyaura).

Los poli-*p*-feniletinilenos (PPEs), PPVs, PPPs y PTs pueden ser preparados fácilmente mediante reacciones de acoplamiento catalizadas por Pd entre un derivado diborónico aromático y un vinil- o aril-dihaluro en medio básico (reacción de acoplamiento de Suzuki-Miyaura).¹³⁸ Esta metodología permite sintetizar una gran variedad de polímeros con diferentes estructuras debido a la compatibilidad de numerosos grupos funcionales con las condiciones de reacción. En cualquier caso, el rendimiento y el peso molecular final del polímero dependen de factores como el ligando del catalizador de Pd, el disolvente, la base empleada o la naturaleza del derivado borónico. La síntesis de oligo(PPPs) a partir de derivados aromáticos dihalogenados y ácidos diborónicos aromáticos mediante condiciones estándar de reacción es un ejemplo de aplicación de este tipo de acoplamientos a la síntesis de sistemas π -conjugados (Esquema 30).¹³⁹

137. K. Yoshino, S. Hayashi, R. Sugimoto, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **1984**, 23, 899.

138. A. Suzuki, en *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, ed. F. Diederich y P. J. Stang, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

139. P. Galda, M. Rehahn, *Synthesis*, **1996**, 614.

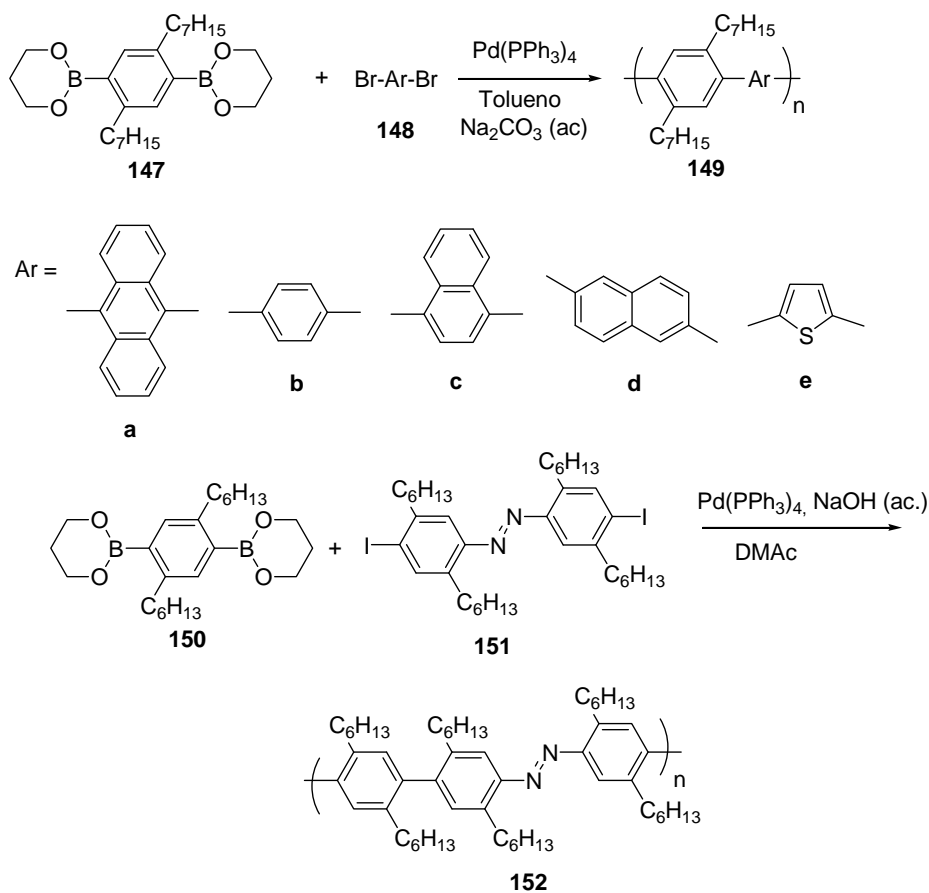


Esquema 30. Síntesis de oligo(PPPs) mediante acoplamientos de Suzuki-Miyaura.

Aunque los ácidos diborónicos aromáticos son empleados habitualmente en los acoplamientos de Suzuki-Miyaura debido a su estabilidad y facilidad de preparación, su purificación es habitualmente complicada. Por esta razón, se emplean en muchas ocasiones los ésteres borónicos, que pueden ser obtenidos con mayor pureza a partir de los correspondientes ácidos. En el Esquema 31 se encuentran representados diferentes polímeros obtenidos a partir de acoplamientos de Suzuki-Miyaura con ésteres borónicos, con interesantes propiedades fotoluminiscentes **149a-149e**,¹⁴⁰ o bien con unidades de azobenceno dentro de la

140. K. Kaeriyama, Y. Tsukahara, S. Negoro, N. Tanigaki, H. Masuda, *Synth. Met.*, **1997**, *84*, 263.

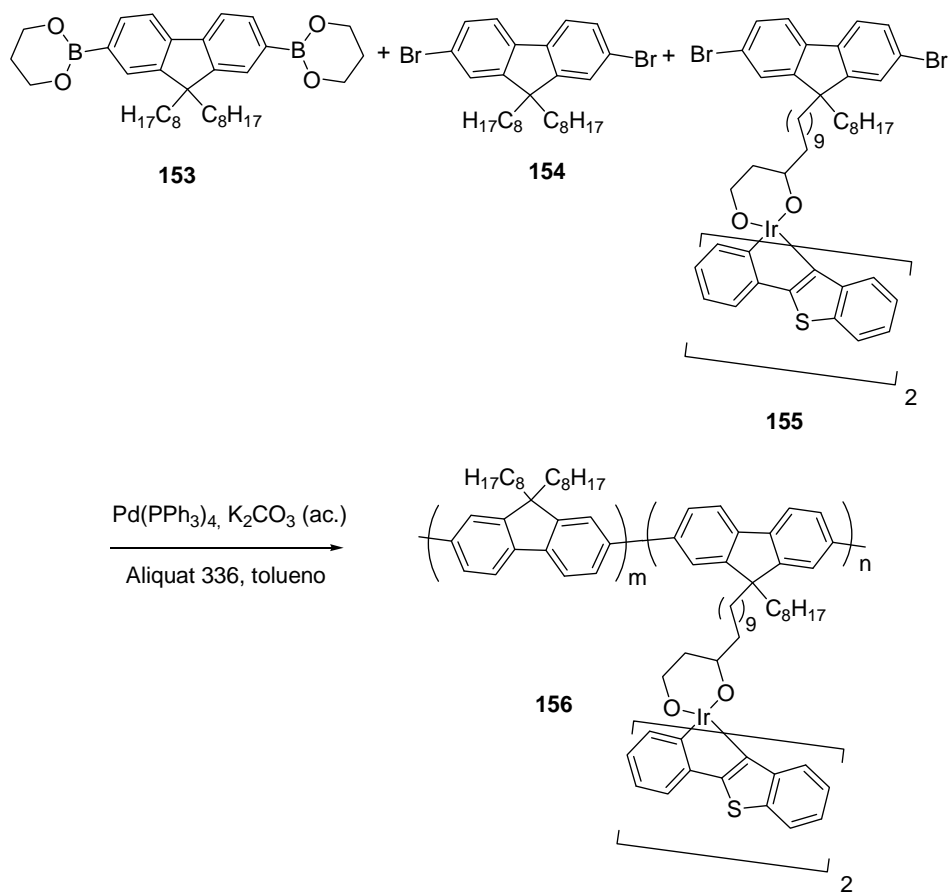
cadena principal **152**.¹⁴¹ La presencia de unidades fotoisomerizables de azobenceno convierte a estos polímeros en interesantes materiales fotosensibles, cuyas propiedades ópticas y eléctricas pueden ser modificadas mediante fotoirradiación a la longitud de onda adecuada.



Esquema 31. Ejemplos representativos de polímeros conjugados obtenidos mediante acoplamientos de Suzuki-Miyaura empleando ésteres borónicos.

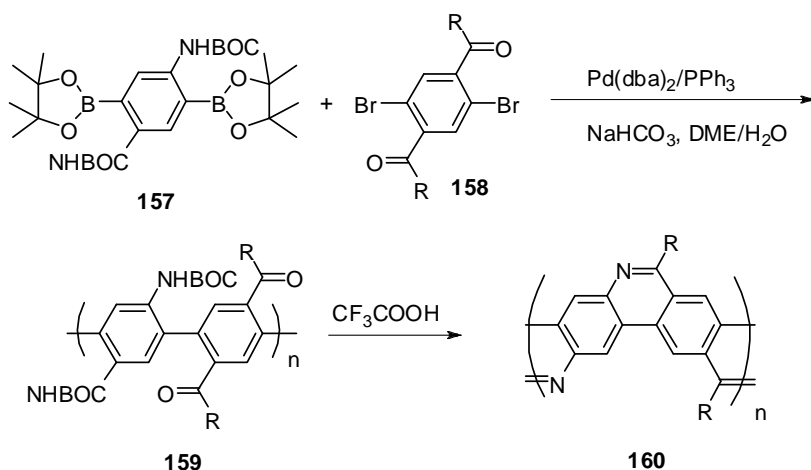
141. A. Izumi, M. Teraguchi, R. Nombra, T. Masuda, *Macromolecules*, **2000**, 33, 5347.

Recientemente, se han desarrollado dispositivos electroluminiscentes empleando polifluorenos funcionalizados con complejos de iridio (**156**) (Esquema 32).¹⁴² Estos materiales fueron obtenidos mediante copolimerizaciones de Suzuki-Miyaura del ester borónico de fluoreno **153** con diferentes relaciones de los comonómeros **154** y **155** en presencia de un agente de transferencia de fase (Aliquat 336). En los polímeros sintetizados se observó una eficiente transferencia de energía desde la cadena de polifluoreno hasta el complejo de iridio, mejorando la eficiencia electroluminiscente de los correspondientes diodos emisores de luz (LEDs).



142. X. Chen, J.-L. Liao, Y. Liang, M. O. Ahmed, H.-E. Tseng, S.-A. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 636.

El empleo de ésteres borónicos del pinacol (2,3-dimetil-2,3-butanodiol) resulta especialmente interesante. Estos ésteres se caracterizan por una mayor estabilidad frente a la hidrólisis que los correspondientes ésteres derivados de 1,3-propanodiol. Así, la síntesis del derivado de PPP con un puente imina **160**, obtenido mediante acoplamiento entre el éster borónico del pinacol **157** y el dibromoderivado **158**, se llevó a cabo empleando como catalizador $\text{Pd}(\text{dba})_2/\text{PPh}_3$ en un medio básico de 1,2-dimetoxietano y agua (Esquema 33).¹⁴³ El derivado lineal de PPP **159** fue convertido en el polímero más plano **160**, por reacción entre los grupos amino y carbonilo de anillos adyacentes para dar lugar a las correspondientes iminas en **160**.

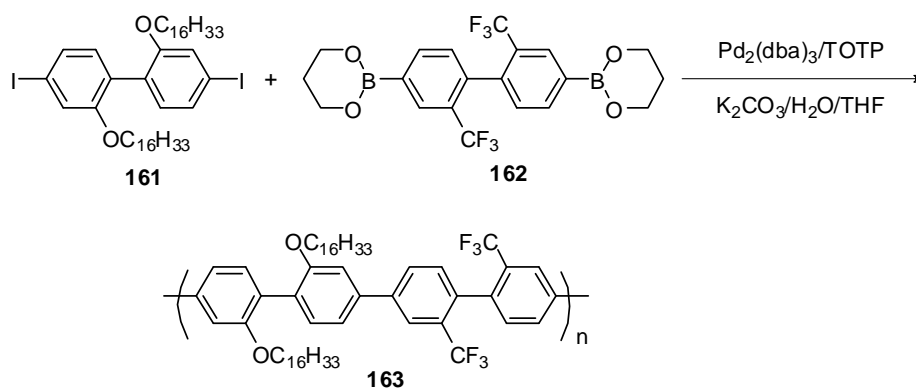


Esquema 33.

A pesar del elevado potencial de este tipo de acoplamientos para la síntesis de polímeros conjugados, hay que tener en cuenta las posibles reacciones secundarias, que si bien no son importantes en la síntesis de moléculas discretas, si pueden ser significativas en la síntesis de polímeros, ya que pueden introducir defectos estructurales que interrumpen la conjugación o dar lugar a polímeros de menor longitud. El espectro de ^{31}P -RMN del polímero **163** (Esquema 34), sintetizado en las condiciones habituales ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ en $\text{H}_2\text{O}/\text{THF}$, K_2CO_3 como base), revela la

143. J. J. S. Lamba, J. M. Tour, *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 11723.

presencia de una señal de fósforo ($\delta = 28.5$ ppm), indicando que una cantidad substancial de fosfina procedente del catalizador quedó incorporada en la cadena polimérica. Esta reacción no deseada puede ser prácticamente eliminada empleando el voluminoso ligando de tri(*o*-tolil)fosfina (TOTP) en el catalizador de paladio. Así, los polímeros obtenidos usando $\text{Pd}(\text{TOTP})_4$ no mostraron señales de fósforo en los espectros de ^{31}P -RMN y presentan mayores pesos moleculares.¹⁴⁴



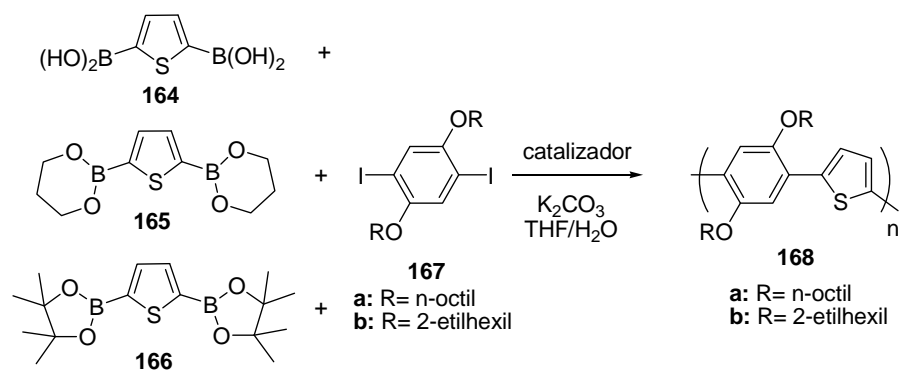
Esquema 34.

Un estudio similar sobre la influencia de las reacciones secundarias en los acoplamientos de Suzuki-Miyaura entre diferentes derivados de tiofeno **164-166** y diiodo-dialcoxibencenos **167** (Esquema 35) fue llevado a cabo por Janssen y colaboradores.¹⁴⁵ En este caso, se investigaron los efectos del catalizador ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ o $\text{Pd}(\text{OAc})_2$) y del tipo de derivado borónico de tiofeno **164-166** sobre el peso molecular, el rendimiento y la polidispersidad de los polímeros resultantes **168**. Como regla general, el uso de $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ presenta un marcado efecto positivo sobre los pesos moleculares de los copolímeros obtenidos, debido a que la presencia de los ligandos fosfina puede limitar la eficiencia catalítica en este tipo de acoplamientos.¹⁴⁶ La naturaleza del derivado de boro también presenta una marcada influencia en los pesos moleculares finales, siendo el diéster derivado del pinacol **166** el que ofreció mejores resultados.

144. F. E. Goodson, T. I. Wallow, B. M. Novak, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 2047.

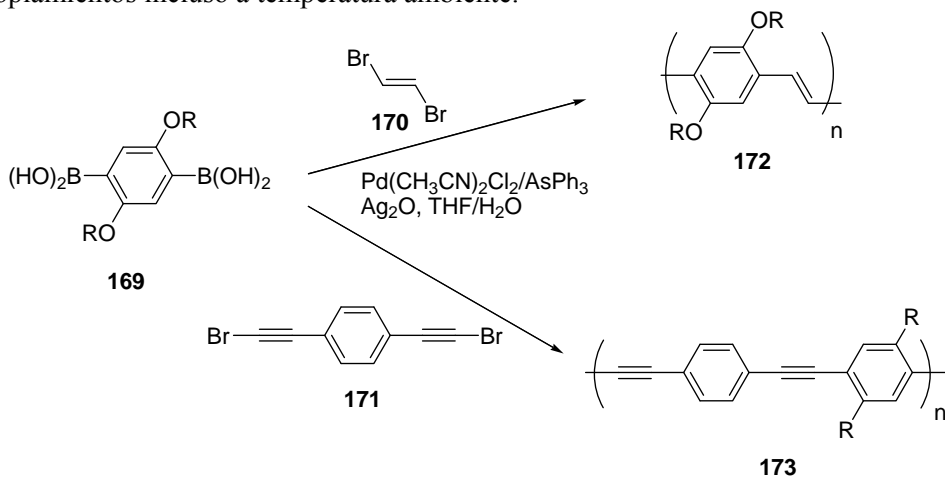
145. M. Jayakannan, J. L. J. van Dongen, R. A. J. Janssen, *Macromolecules*, **2001**, *34*, 5386.

146. T. I. Wallow, B. M. Novak, *J. Org. Chem.*, **1994**, *59*, 5034.



Esquema 35.

Por otro lado, los acoplamientos de Suzuki-Miyaura también han sido empleados para la obtención de derivados de PPV o de PPE, aunque en un número de ejemplos mucho menor. Los derivados de PPV **172** y de PPE **173**, fueron obtenidos mediante acoplamientos entre el *trans*-1,2-dibromoetileno (**170**) y el 1,4-bis(2-bromoetil)benzoceno (**171**) respectivamente, con el derivado diborónico **169** empleando $Pd(AsPh_3)_4$ como catalizador, y óxido de plata como base en una mezcla de THF y agua (Esquema 36).¹⁴⁷ Se observó que el uso de óxido de plata como base acelera enormemente la velocidad de reacción, permitiendo los acoplamientos incluso a temperatura ambiente.



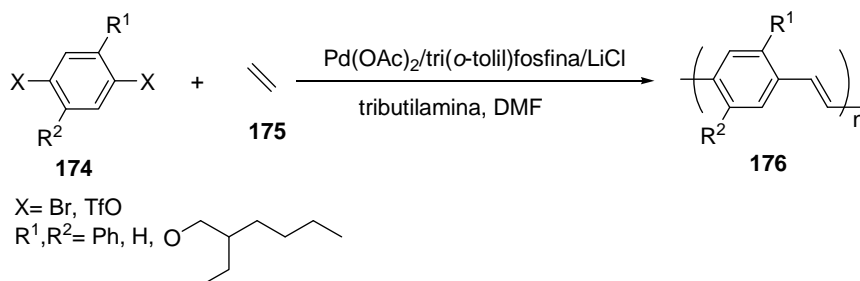
Esquema 36.

147. F. Koch, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 1531.

2.1.1.2- Arilación de alquenos. (Reacción de Heck).

La síntesis de polímeros conjugados con estructura vinílica y aromática puede ser llevada a cabo mediante reacciones de acoplamiento entre haluros aromáticos y alquenos empleando un catalizador de paladio.¹⁴⁸ Este método evita la presencia de defectos estructurales en la cadena polimérica, muy frecuentes en las reacciones de Wessling y Gilch comentadas anteriormente.^{133,134} Una gran variedad de estructuras aromáticas vinílicas han sido preparadas mediante este tipo de acoplamiento organometálico, debido a que las suaves condiciones de reacción son compatibles con un elevado número de grupos funcionales.

Los primeros derivados de PPV **176** obtenidos por reacción de Heck se representan en el Esquema 37.¹⁴⁹ Los espectros de absorción IR en la región entre 962-970 cm^{-1} confirmaron la configuración *trans* para los dobles enlaces. Sin embargo, se encontraron cantidades significativas de unidades 1,1-vinilideno en la cadena polimérica, lo que afecta negativamente a las propiedades finales de los copolímeros obtenidos.

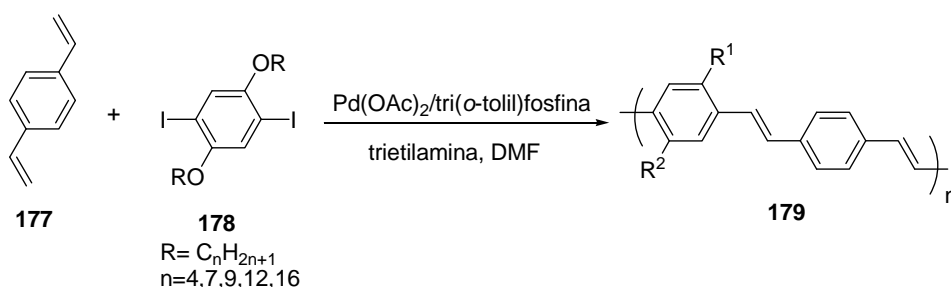


Esquema 37.

148. S. Bräse, A. de Meijere, en *Metal-catalyzed Cross-coupling Reactions*, ed. F. Diederich, P. J. Stang, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.

149. (a) H. P. Wetzol, K. Müllen, *Makromol. Chem.*, **1990**, 191, 2387; (b) H. Martelock, A. Greiner, W. Heitz, *Makromol. Chem.*, **1991**, 192, 967; (c) S. Klingelhöfer, C. Schellenberg, J. Pommerehne, H. Bäessler, A. Greiner, W. Heitz, *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 1511.

Yu y colaboradores dieron a conocer el copolímero **179**, obtenido mediante acoplamiento entre el 1,4-divinilbenceno **177** y diferentes dialcoxi-diiodo bencenos **178**, empleando DMF como disolvente y acetato de paladio como catalizador (2 mol%) en presencia de una amina terciaria y triarilfosfina (Esquema 38).¹⁵⁰ Los espectros de ¹H-RMN y de IR muestran que la configuración principal de las unidades vinilénicas es la *trans*. De todos modos, nuevamente se produce acoplamiento entre el haluro aromático y las posiciones vinílicas α, como se deduce de la presencia de señales de los protones terminales β en el espectro de ¹H-RMN.



Esquema 38.

Sin embargo, estas limitaciones no impiden el empleo de este tipo de acoplamientos para la síntesis de polímeros derivados de PPV. Así, los polímeros **181**, en los que las cadenas lineales alcoxi han sido reemplazadas por estructuras más ramificadas, fueron preparados a través de acoplamientos de Heck (Esquema 39).¹⁵¹ La presencia de sustituyentes voluminosos reduce las interacciones entre cadenas, mejorando con ello las eficiencias electroluminiscentes debido a que se reduce la desactivación de la emisión debida a la agregación. Con el mismo propósito, fueron preparados los derivados de PPV **183** empleando similares condiciones de reacción (Esquema 40).¹⁵²

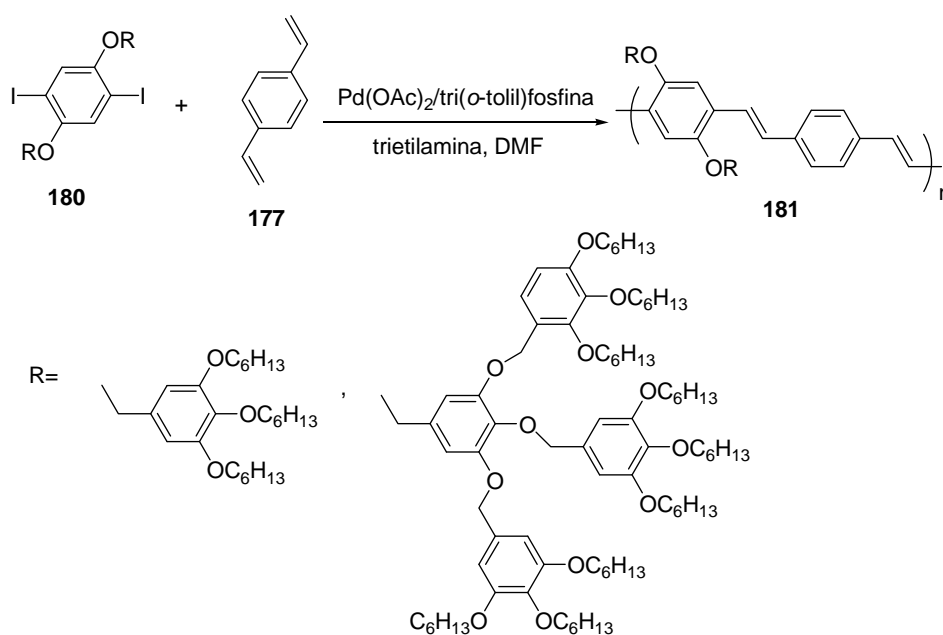
Los derivados de PPV son los polímeros más prometedores para la fabricación de diodos emisores de luz (LEDs), en los cuales el balance entre la inyección de

150. Z. Bao, Y. Cheng, R. Cai, L. Yu, *Macromolecules*, **1993**, 26, 5281.

151. Z. Bao, K. R. Amundson, A. J. Lovinger, *Macromolecules*, **1998**, 31, 8647.

152. J. A. Mikroyannidis, *Macromolecules*, **2003**, 35, 9289.

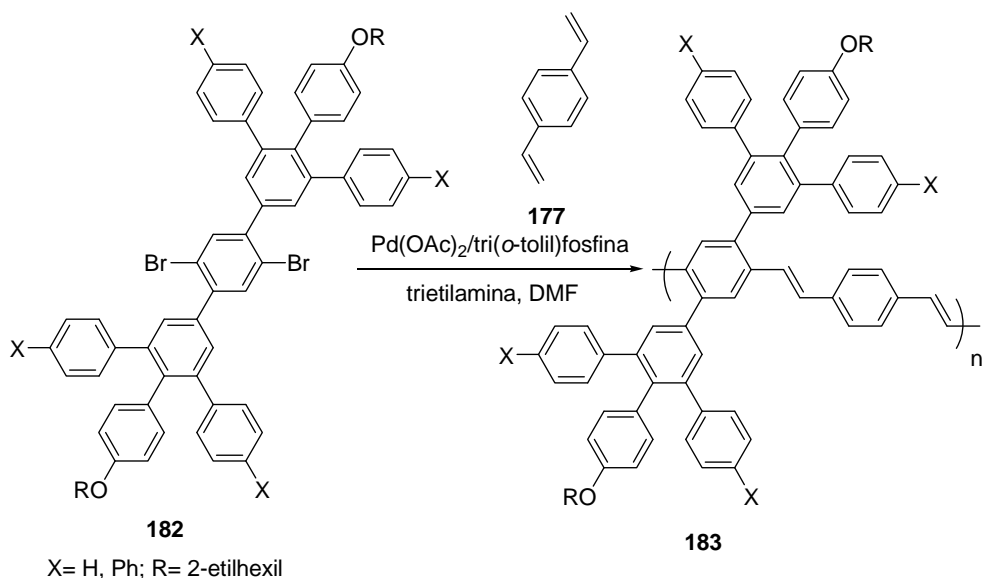
electrones y huecos es fundamental para obtener elevadas eficiencias cuánticas. La introducción de unidades de oxadiazol en la cadena de PPV proporciona materiales de elevada afinidad electrónica con una inyección de electrones mejorada. Dos ejemplos de este tipo de polímeros conjugados se representan en el Esquema 41. La presencia de uniones *meta* (**185**)¹⁵³ o de átomos de silicio (**188**)¹⁵⁴ reduce la longitud de conjugación efectiva en la cadena principal. Como consecuencia, se produce un desplazamiento en la longitud de onda de emisión hacia la región del azul, convirtiendo a estos materiales en prometedores semiconductores para la fabricación de LEDs.



Esquema 39.

153. S. -Y. Song, T. Ahn, H. -K. Shim, I.-S. Song, W.-H. Kim, *Polymer*, **2001**, 42, 4803.

154. K. L. Paik, N. S. Baek, H. K. Kim, Y. Lee, K. J. Lee, *Thin Solid Films*, **2001**, 417, 132.

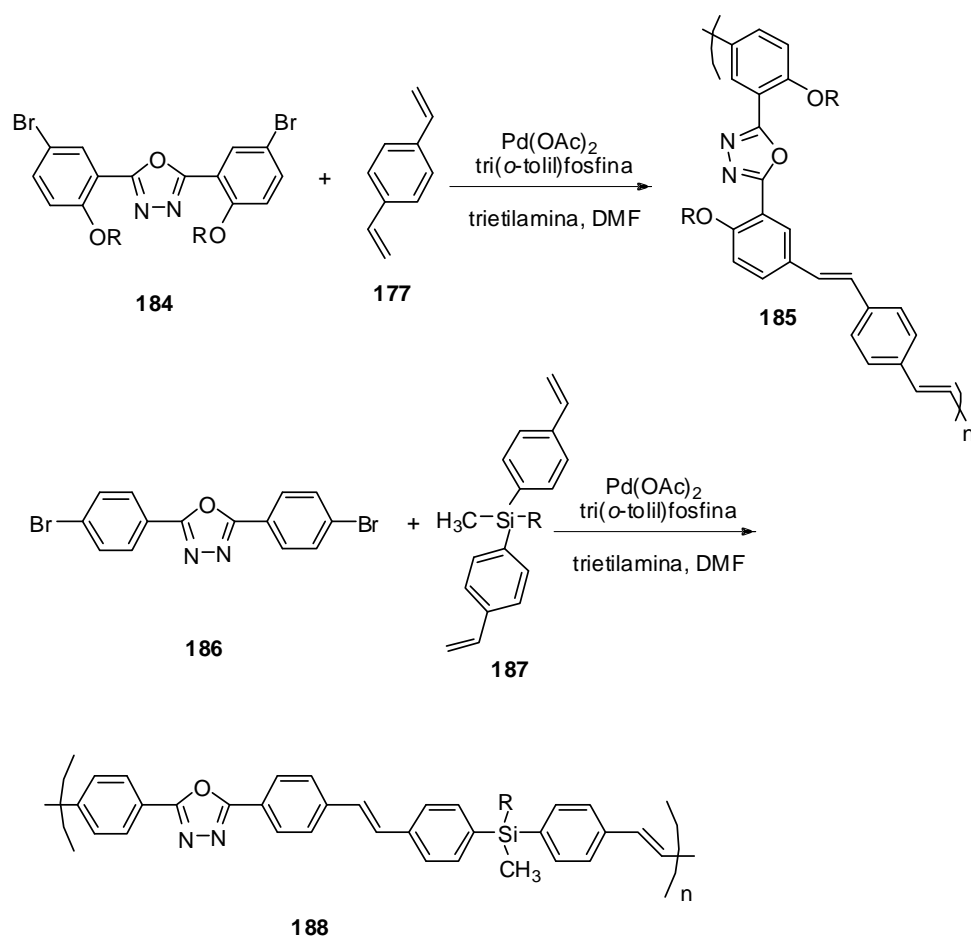


Esquema 40.

2.1.1.3- Arilación de alquinos. (Reacción de Cassar-Heck-Sonogashira).

La estrategia más empleada para enlazar un carbono con hibridación sp y otro con hibridación sp^2 consiste en el acoplamiento entre un derivado halogenado aromático (bromuro o yoduro) y un alquino terminal catalizado por Pd.¹⁵⁵ Por tanto, este método es la estrategia más frecuente para la síntesis de poli(feniletinilenos) (PPEs). Además del catalizador de paladio, las condiciones experimentales requieren el empleo de una amina para originar un medio básico, siendo la trietilamina, la piperidina y la pirrolidina las más utilizadas. También es necesario el empleo de sales de cobre (I) como cocatalizador, probablemente para activar los alquinos terminales.

155. K. Sonogashira, en *Metal-Catalyzed Cross-coupling Reactions*, ed. F. Diederich, P. J. Stang, Wiley-VCH, Weinheim, **1998**.



Esquema 41.

Aunque es posible sintetizar derivados de PPE mediante acoplamiento entre 1,4-diyodobencenos y acetileno,¹⁵⁶ la estrategia más empleada consiste en la copolimerización entre dos derivados aromáticos, uno con funcionalidad bis(etinil) y el otro dihalogenado (dibromuro o diyoduro). El empleo de sustituyentes aceptores de electrones en el monómero dihalogenado incrementa la velocidad y el

156. J. N. Wilson, S. M. Waybright, K. McAlpine, U. H. F. Bunz, *Macromolecules*, **2002**, 35, 3799.

rendimiento del proceso de acoplamiento. Un elevado número de derivados de PPE se han sintetizado empleando las mismas condiciones experimentales, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ o $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ como catalizador, trietilamina como base y CuI como catalizador, en THF o tolueno como disolvente. La formación de defectos de butadiino es una de las principales limitaciones de este tipo de acoplamientos. Cuando se emplea el catalizador de Pd(II), estos defectos pueden provenir de la reducción de Pd(II) a Pd(0) en la etapa de activación del catalizador. Sin embargo, el uso de catalizadores de Pd(0) no elimina completamente estos defectos, debido a que también podrían originarse por acoplamiento entre alquinos terminales. A continuación se presentan algunos derivados de PPE que han permitido obtener materiales con propiedades interesantes.

Swager y colaboradores han desarrollado distintos derivados de PPE para la obtención de materiales con interesantes aplicaciones como sensores.^{42a} El derivado de PPE **191a** se preparó a partir del monómero **189**, que presenta grupos polimerizables bis(etinilo) y grupos voluminosos derivados de estructuras de tipo ipticeno (Esquema 42). Estos grupos disminuyen los fenómenos de agregación en el polímero aumentando su eficiencia de emisión fluorescente.¹⁵⁷

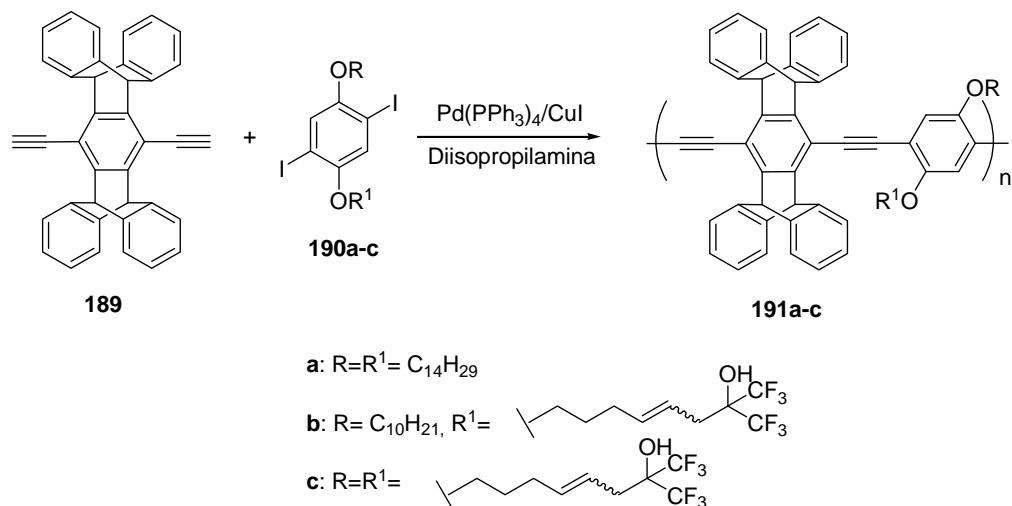
A partir de estos polímeros se han fabricado dispositivos para la detección de vapores de dinitro- y trinitrotolueno en detección de explosivos, que han mostrado una fuerte desactivación reversible de la fluorescencia del polímero para muy bajas concentraciones de ambos derivados aromáticos.

Debido a que muchos analitos de interés contienen grupos aceptores de enlace de hidrógeno, Amara y Swager desarrollaron posteriormente nuevos derivados del polímero **191a** en los que se incorporaban grupos de hexafluoroisopropanol (HFIP) fuertemente dadores de enlace de hidrógeno.¹⁵⁸ Así, los polímeros **191b** y **191c**, sintetizados de manera análoga a **191a**, mostraron una fuerte desactivación de la fluorescencia en presencia de piridina, analito al que no mostró ninguna respuesta el polímero **191a**. Los autores concluyeron que los grupos HFIP no sólo incrementan las interacciones analito-polímero sino que también activan a los

157. J. S. Yang, T. M. Swager, *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 5321.

158. J. P. Amara, T. M. Swager, *Macromolecules*, **2005**, 38, 9091.

analitos frente a la desactivación de la fluorescencia mediante la modulación de sus propiedades electrónicas.

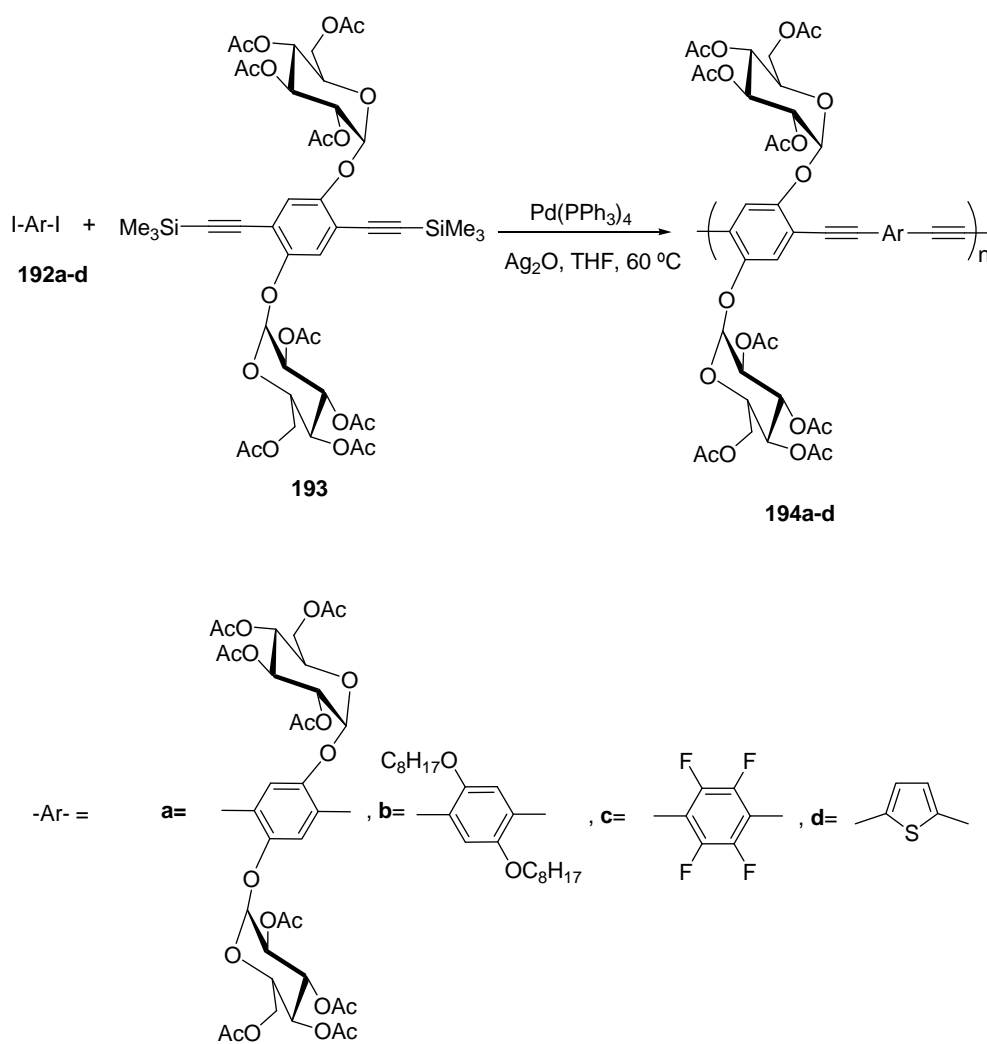


Esquema 42.

Con el propósito de obtener semiconductores orgánicos adecuados para la fabricación de sensores de analitos biológicos, un gran número de polímeros semiconductores han sido funcionalizados con biomoléculas.^{15,42a} Aunque los politiofenos han sido el tipo de polímero conjugado más empleado para estas aplicaciones, como se comentó en el Capítulo 1, también se han preparado algunos ejemplos de PPE funcionalizados con monosacáridos. La síntesis de derivados de PPE **194**¹⁵⁹ con unidades de glucosa como grupos laterales se llevó a cabo mediante acoplamiento entre trimetilsilil alquinos y derivados aromáticos halogenados, empleando óxido de plata como cocatalizador en lugar de yoduro de cobre y una amina¹⁶⁰ (Esquema 43). Posteriormente, las unidades de glucosa pueden ser fácilmente desprotegidas en medio metóxido sódico/metanol para dar lugar a materiales solubles en disolventes polares.

159. F. Babrudi, D. Colangiuli, P. Di Lorenzo, G. M. Farinola, O. Omar Hassan, F. Naso, *Chem. Commun.*, **2003**, 130.

160. A. Mori, J. Kawashima, T. Shimada, M. Suguro, K. Hirabayashi, Y. Nishihara, *Org. Lett.*, **2000**, 2, 2935.



Esquema 43.

2.1.2- Transferencia electrónica fotoinducida en polímeros conjugados funcionalizados con unidades electroceptoras de antraquinona y perileno.

2.1.2.1- Transferencia electrónica fotoinducida.

En la Figura 65 se representa esquemáticamente el proceso de transferencia electrónica fotoinducida entre una especie electrodonadora (D) y otra electroaceptora (A) en un sistema molecular D-A. Como se puede observar, el proceso de transferencia electrónica ocurre desde el dador al aceptor, generando el sistema $D^{+} + A^{-}$, que puede originarse tanto por fotoexcitación del dador (D^{*}) (b) como del aceptor (A^{*}) (a). El proceso de transferencia electrónica fotoinducida compite con otros procesos de desactivación como fluorescencia o fosforescencia, desactivación térmica o transferencia de energía. No obstante, para que se de este último proceso de transferencia de energía es necesario que la especie con el gap óptico más elevado sea fotoexcitada.

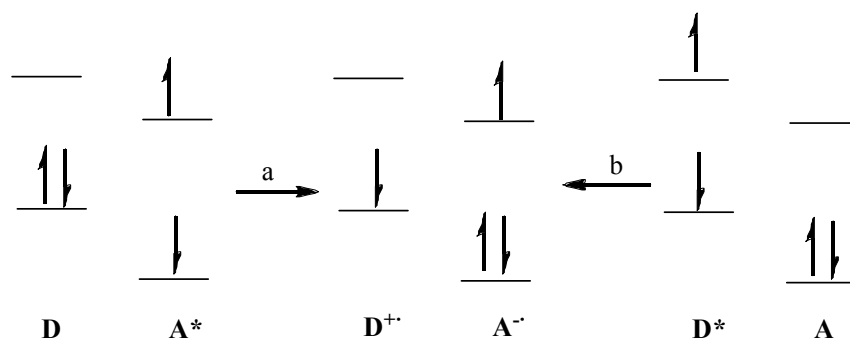


Figura 65. Transferencia electrónica fotoinducida entre una especie electrodonadora (D) y otra electroaceptora (A): (a) con fotoexcitación del aceptor (A^{*}); (b) con fotoexcitación del dador (D^{*}).

Para que tenga lugar el proceso de transferencia electrónica fotoinducida se deben cumplir dos condiciones. Primero, la reacción de transferencia electrónica debe estar favorecida energéticamente y, en segundo lugar, la velocidad de la transferencia debe ser lo suficientemente elevada como para competir con el resto de los procesos de desactivación. Para sistemas dador-aceptor, la termodinámica y la cinética de las reacciones de transferencia electrónica han sido ampliamente

estudiadas y muchas de sus características se pueden describir mediante la ecuación de Weller (1).¹⁶¹ Esta ecuación proporciona una estimación para los cambios en la energía libre por separación de cargas (ΔG_{CS}) en sistemas dador-aceptor, considerando la energía de los estados excitados, el término de Coulomb para la distancia entre cargas positivas y negativas y un término de solvatación de los iones formados:

$$\Delta G_{CS} = e[E_{ox} - E_{red}] - E(S_1) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R_{CC}} - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{ref}} - \frac{1}{\epsilon_r} \right) \quad (1)$$

En esta ecuación, E_{ox} y E_{red} son los potenciales de oxidación y reducción de las especies dadoras yceptoras respectivamente, medidos en un disolvente con una permitividad ϵ_{ref} , y $E(S_1)$ es la energía del estado excitado desde el que tiene lugar la transferencia electrónica. R_{CC} es la distancia entre los centros de las cargas positivas y negativas en el estado con separación de cargas y ϵ_r es la permitividad relativa del disolvente empleado. El radio de los iones positivos y negativos viene representado por r^+ y r^- , e es la carga del electrón y ϵ_0 es la permitividad en el vacío. Por tanto, esta ecuación muestra que la transferencia electrónica se dificulta al aumentar la distancia pero se favorece al aumentar la polaridad del disolvente (ϵ_r).

La teoría de Marcus¹⁶² describe la cinética de las reacciones de transferencia electrónica en sistemas no adiabáticos en términos de la barrera de energía libre $\Delta G_{cs}^\#$ para la transferencia electrónica, la energía de reorganización λ , y el acoplamiento electrónico entre el dador y el aceptor en el estado excitado.

Marcus demostró que $\Delta G_{cs}^\#$ está determinada por los cambios en la energía libre (ΔG_{cs}) y la energía de reorganización (λ) a través de la expresión:

$$\Delta G_{CS}^\# = \frac{(\Delta G_{CS} + \lambda)^2}{4\lambda}$$

161. A. Z. Weller, *Phys. Chem.*, **1982**, 133, 93.

162. (a) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **1956**, 24, 966; (b) R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, **1965**, 43, 679; (c) R. A. Marcus, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1993**, 32, 1111;

La energía de reorganización depende de la contribución interna (λ_i) y del disolvente (λ_s), y puede ser estimada a través de la expresión de Born-Hush:¹⁶³

$$\lambda = \lambda_i + \lambda_s = \lambda_i + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \right) - \frac{1}{R_{CC}} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_r} \right)$$

La teoría de Marcus prevé que cuando se incrementa la fuerza motora para la transferencia electrónica ($-\Delta G_{cs}$) y la energía libre se vuelve más negativa, la energía de activación disminuye y por tanto la velocidad de la transferencia electrónica aumenta hasta que la energía de reorganización equilibra el cambio en la energía libre para la separación de cargas ($\lambda = -\Delta G_{cs}$). En este punto, se obtiene la máxima velocidad para la transferencia electrónica. Sin embargo, un incremento mayor en la energía libre implica que la barrera en la energía de activación reaparece, y por tanto la transferencia electrónica se ralentiza. Esta predicción implica la existencia de tres posibles regiones para la transferencia electrónica: la región normal, donde el cambio en la energía libre para la transferencia electrónica es menor que el de la energía de reorganización del disolvente ($-\Delta G_{cs} < \lambda$), la región óptima en la que ambos términos se igualan ($-\Delta G_{cs} = \lambda$), y la región “invertida”, donde el cambio en la energía libre es mayor ($-\Delta G_{cs} > \lambda$).

La transferencia electrónica fotoinducida desde una especie dadora de electrones hasta otra aceptora ha sido objeto de un elevado número de estudios por ser de gran importancia al constituir la base de la fotosíntesis, así como en el desarrollo de nuevos materiales para la obtención de energía.¹⁶⁴

Por otro lado, la ingeniería molecular permite diseñar nuevos materiales con la posibilidad de controlar la forma, el tamaño y las interacciones intermoleculares a escala molecular. Aplicando esta disciplina, los procesos de transferencia

163. H. Oevering, M. N. Paddon-Row, M. Heppener, A. M. Oliver, E. Cotsaris, J. W. Verhoeven, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3258.

164. (a) C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, **1986**, *48*, 183; (b) M. Granström, K. Petrisch, A. C. Arias, A. Lux, M. Lux, M. R. Andersson, R. H. Friend, *Nature*, **1998**, *395*, 257; (c) H. Imahori, Y. Mori, Y. Matano, *J. Photochem. Photobiol. C: Photochem. Rev.*, **2003**, *4*, 51; (d) A. Gorgues, P. Hudhomme, M. Sallé, *Chem. Rev.*, **2004**, *104*, 5151.

electrónica fotoinducida pueden ser entendidos y mejorados. Así, el diseño y síntesis de díadas dador-aceptor unidas covalentemente, tríadas o sistemas multicromofóricos ha ayudado a entender los procesos fotofísicos que ocurren en la fotosíntesis.¹⁶⁵ Esta estrategia también ha sido extendida con el diseño de polímeros dador-aceptor a través de dos aproximaciones diferentes. En la primera aproximación, las unidades electrodadoras y electroceptoras forman parte de la cadena principal del polímero. En este tipo de polímeros, el autoensamblaje de los diferentes componentes tiene lugar a través de la segregación de fases a escala nanométrica.¹⁶⁶

La segunda aproximación consiste en la síntesis de polímeros conjugados en los que un sistema polimérico π -conjugado incorpora unidadesceptoras de electrones como cadenas laterales.¹⁶⁷ En este tipo de polímeros, conocidos como “cable doble”, las cargas fotogeneradas migran por el material de dos formas distintas: los huecos a través de un proceso de difusión dentro de la cadena polimérica y los electrones mediante saltos entre las unidades electroceptoras. El número de electroceptores empleados con este fin es muy extenso, desde unidades esféricas de [60]fullereno hasta unidades planas de perileno, y recientemente se han publicado excelentes artículos de revisión que cubren este campo.^{167,38b}

En las siguientes secciones se revisan algunos ejemplos de polímeros de este tipo conteniendo unidades electroceptoras de antraquinona o de perileno, por ser éstas las unidades empleadas este Capítulo.

2.1.2.2- Transferencia electrónica fotoinducida desde especies electrodadoras a unidades electroceptoras de 9,10-antraquinona.

La molécula de 9,10-antraquinona (ANT) es una de las estructurasceptoras de electrones más interesantes y ha sido incorporada tanto en polímeros como en

165. M. R. Wasielewski, *Chem. Rev.*, **1992**, 92, 435.

166. (a) U. Salmatach, B. de Boer, C. Videlot, P. F. van Hutten, C. Melzer, V. Krasnikov, G. Hadziioannou, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 5464.

167. A. Cravino, N. S. Sariciftci, *J. Mater. Chem.*, **2002**, 12, 1931.

moléculas discretas para el desarrollo de materiales electroactivos, como se ha mencionado en la Introducción.¹⁶⁸

La unión covalente entre una unidad electrodadora de pirofeofitina y una unidad electroaceptora de antraquinona permitió obtener la díada **195a** y su derivado de cinc **195b** (Figura 66).¹⁶⁹ La transferencia electrónica fotoinducida que experimentan estos sistemas fue posteriormente estudiada por Tkachenko *et al.*¹⁷⁰ en películas preparadas mediante la técnica de Langmuir-Blodgett. Los resultados del estudio indicaron que es posible reducir los fenómenos de agregación, y por tanto aumentar la eficiencia de la transferencia electrónica fotoinducida, mediante el empleo de una matriz lipídica durante el proceso de formación de capas.

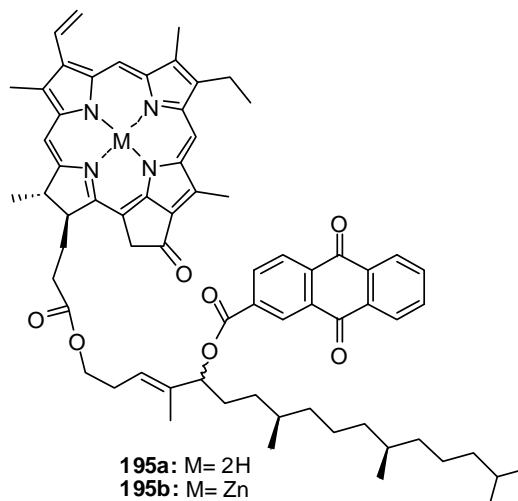


Figura 66.

La unidad de 9,10-antraquinona también ha sido unida covalentemente a unidades electrodadoras de ftalocianina (Pc) para dar lugar a las tríadas **196a-c** (Figura 67).¹⁷¹ Mientras que en la tríada **196b** las unidades de Pc mostraron una

168. T. Yamamoto, Y. Muramatsu, B. -L Lee, H. Kokubo, S. Sasaki, M. Hasegawa, T. Yagi, K. Kubota, *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 4384.

169. A. Y. Tauber, R. K. Kostianen, P. H. Hynninen, *Tetrahedron*, **1994**, *50*, 4723.

170. N. V. Tkachenko, A. Y. Tauber, R. K. Kostianen, P. H. Hynninen, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 3657.

171. A. Gouloumis, D. González-Rodríguez, P. Vázquez, T. Torres, S. Liu, L. Echegoyen, J. Ramey, G. L. Hug, D. M. Guldi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 12674.

interacción intramolecular, en las tríadas **196a** y **196c** se obtuvo una eficiente conjugación π entre las unidades de Pc y de antraquinona. Los estudios fotofísicos demostraron que la cinética de estas reacciones de transferencia electrónica fotoinducida desde la unidad de Pc hasta las unidades de ANT puede ser modificada dependiendo del estado de agregación en el que se encuentren las tríadas.

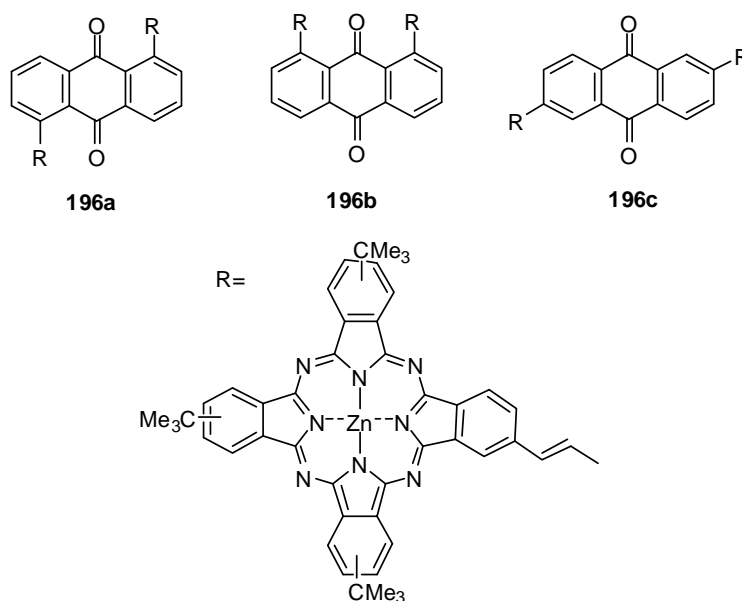


Figura 67.

También han sido preparados polímeros de tipo “cable doble” derivados de politiofeno en los que se incorporaban unidades de ANT en las cadenas laterales (Figura 67).¹⁷² Los estudios fotofísicos realizados sobre estos polímeros demostraron que se produce transferencia electrónica fotoinducida desde la cadena de politiofeno a las unidades electroceptoras de antraquinona. Además, se demostró que la proporción de las unidades aceptoras, modulada fácilmente durante la polimerización química, juega un papel importante en los procesos fotoinducidos.¹⁷³

172. M. Catellani, S. Luzzati, N. O. Lupsac, R. Mendichi, R. Consonni, A. Famulari, S. V. Meille, F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 67.

173. S. Luzzati, M. Scharber, M. Catellani, F. Giacalone, J. L. Segura, N. Martín, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, *J. Phys. Chem. B.*, **2006**, *110*, 5351.

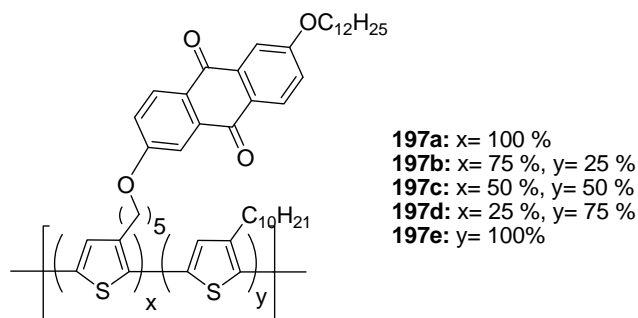


Figura 68.

2.1.2.3- Transferencia electrónica o de energía desde especies electrodonadoras a unidades electroceptoras de perileno.

Uno de los aspectos de la química de los derivados de perilenodiimida (PDI) más atractivos, y al que mayor esfuerzo se ha dedicado, es su comportamiento en procesos de transferencia electrónica fotoinducida. Así, Müllen y colaboradores han incorporado unidades de PDI en diferentes dendrímeros para la realización de diversos estudios fotofísicos.¹⁷⁴

Los derivados de PDI también han sido incorporados mediante unión covalente en oligotiofenos,¹⁷⁵ oligo(*p*-fenilenvinilenos),¹⁷⁶ oligo(*p*-fenilenos)¹⁷⁷ y oligopirroles¹⁷⁸ para la realización de distintos estudios fotofísicos.

Dentro de los polímeros conjugados, los derivados de polifluoreno (PF) han sido ampliamente empleados en dispositivos optoelectrónicos debido a sus

174. F. C. de Schryver, T. Vosch, M. Cotlet, M. Van der Auweraer, K. Müllen, J. Hofkens, *Acc. Chem. Res.*, **2005**, 38, 514.

175. (a) J. Cremer, E. Mena-Osteritz, N. G. Pschierer, K. Müllen, P. Bäuerle, *Org. Biomol. Chem.*, **2005**, 3, 985; (b) J. Huang, H. Fu, Y. Wu, S. Chen, F. Shen, X. Zhao, Y. Liu, J. Yao, *J. Phys. Chem. C*, **2008**, 112, 2689.

176. P. Jonkheijm, N. Sutzmann, Z. Chen, D. M. De Leeuw, E. W. Meijer, A. P. H. J. Schenning, F. Würthner, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 9535.

177. M. W. Colman, R. Liu, L. Zang, P. Yan, S. A. DiBenedetto, R. D. Bowers, D. M. Adams, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 16126.

178. H. C. Bo, S. -H. Kim, W. Choi, B. Moon, H. Lee, *Chem. Commun.*, **2006**, 69.

elevadas eficiencias fotoluminiscentes, sus excelentes estabilidades térmicas y su versatilidad química.¹⁷⁹

De este modo, la combinación de unidades de PDI con derivados de oligo- o polifluoreno mediante su unión covalente ha sido objeto de diversos estudios fotofísicos en la búsqueda de nuevos materiales con aplicaciones fotovotaicas. Así, Wasielewski y colaboradores han preparado los derivados de oligofluoreno funcionalizados con una unidad de PDI **198** y **199** (Figura 69).¹⁸⁰ Los estudios realizados demostraron que la transferencia electrónica se producía en el derivado **198** pero no en el sistema de referencia **199**, constituido únicamente por oligofluoreno y PDI.

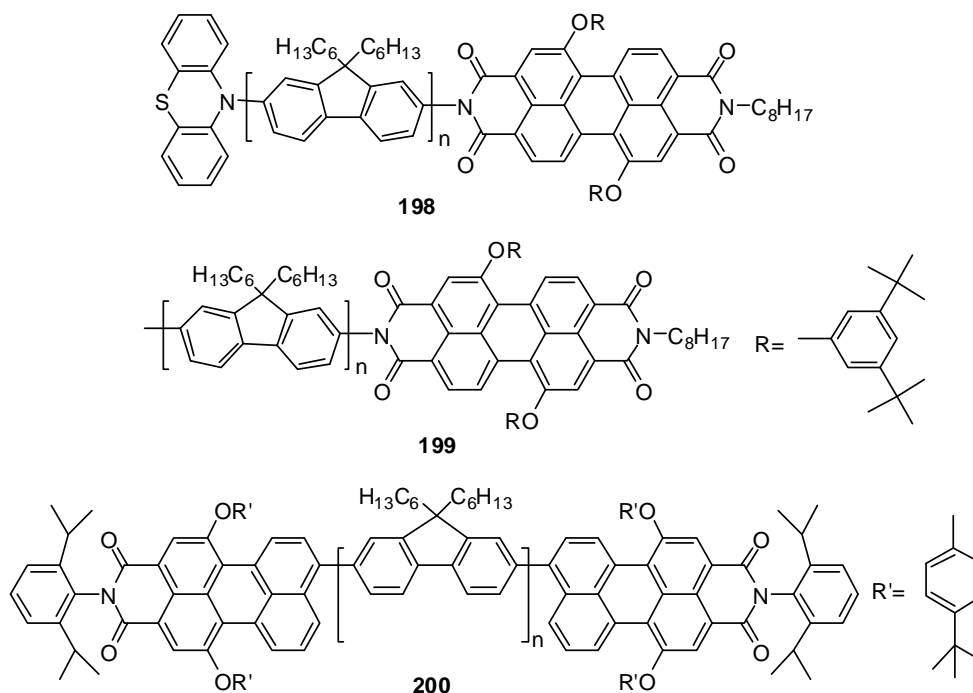


Figura 69.

179. (a) C. Ego, A. C. Grimsdale, F. Uckert, G. Yu, V. I. Srdanov, K. Müllen, *Adv. Mater.*, **2002**, *14*, 1061; (b) M. Knaapila, R. Stepanyan, B. P. Lyons, M. Tokkeli, A. P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 599.

180. R. H. Goldsmith, L. E. Links, R. F. Kelley, L. J. Betzen, W. Liu, E. A. Weiss, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2005**, *102*, 3540.

Mediante otra aproximación diferente, se han incorporado unidades de perilenomonoimida en los extremos de una cadena de oligofluoreno para dar lugar a diferentes oligómeros (**200**) (Figura 69).¹⁸¹ Aunque estos derivados no mostraron transferencia de energía en disolución, sí se produjo una transferencia de energía casi completa desde el estado excitado a las unidades de perilenomonoimida en estado sólido.

También se han sintetizado copolímeros del tipo **201**^{181a} (Figura 70) en los que la proporción del comonomero derivado de PDI variaba entre el 1% y el 5%. Como se podía esperar, estos materiales con muy baja proporción de unidades electroceptoras de PDI no mostraron transferencia de energía en disolución, aunque sí en estado sólido. Un resultado similar se obtuvo para el polímero **202** (Figura 70), que no experimentó transferencia de energía en disolución.¹⁸²

Incorporando las unidades de perilenomonoimida como sustituyentes laterales, se ha sintetizado el polímero **203**^{181a} (Figura 70), en el que se puede aumentar la proporción de unidades de perilenomonoimida sin afectar las propiedades electrónicas de la cadena polimérica de polifluoreno. Mientras que los anteriores ejemplos, en los cuales las unidades de perileno están formando parte de la cadena principal, mostraron transferencia de energía sólo en estado sólido, una eficiente transferencia de energía a los grupos aceptores fue observada para el polímero **203** en disolución.

181. (a) C. Ego, D. Marsitzky, S. Becker, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, J. D. MacKeinze, C. Silva, R. H. Friend, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, *125*, 437; (b) S. Becker, C. Ego, A. G. Grimsdale, E. J. W. List, D. Marsitzky, A. Pogantsh, S. Setayesh, G. Leising, K. Müllen, *Synt. Met.*, **2002**, *125*, 73.

182. L. Fen, Z. Chen, *Polymer*, **2005**, *46*, 3952.

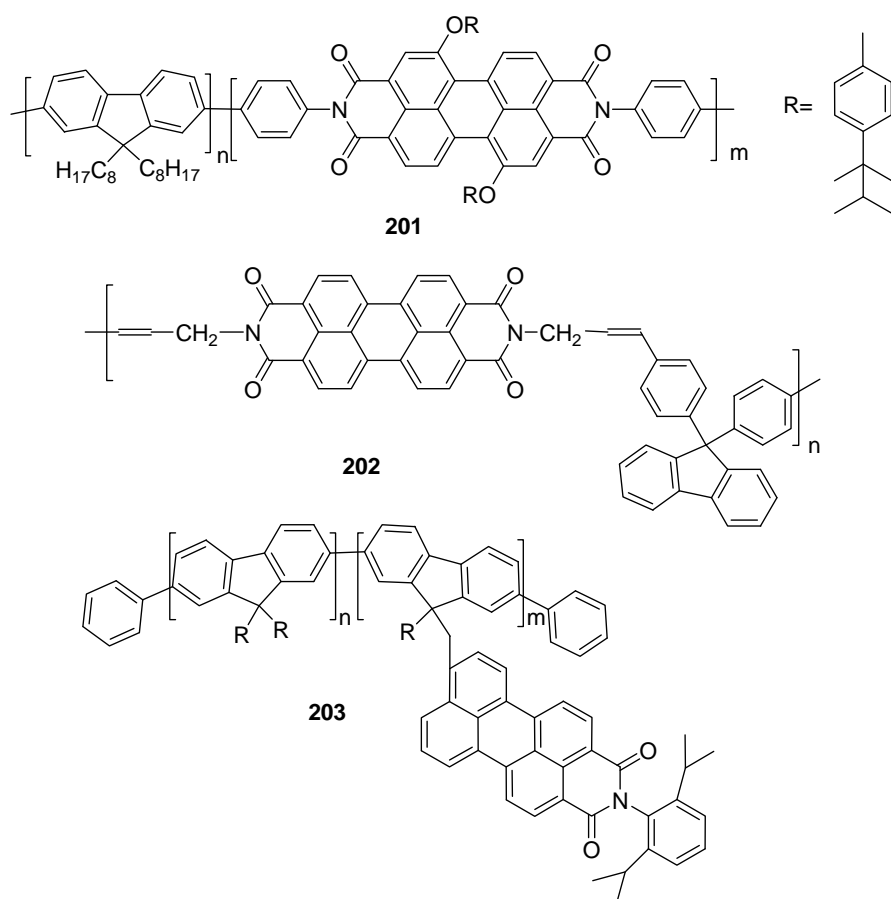
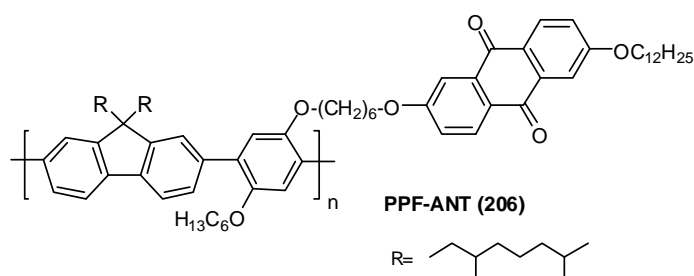
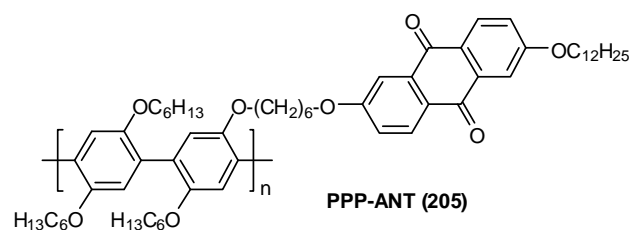
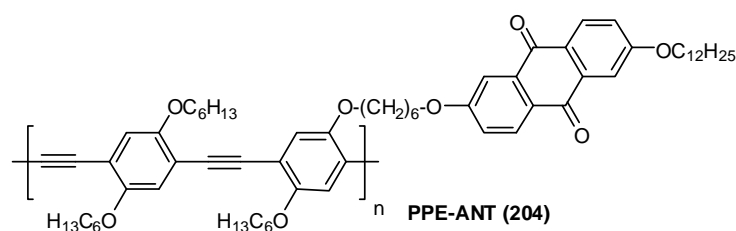
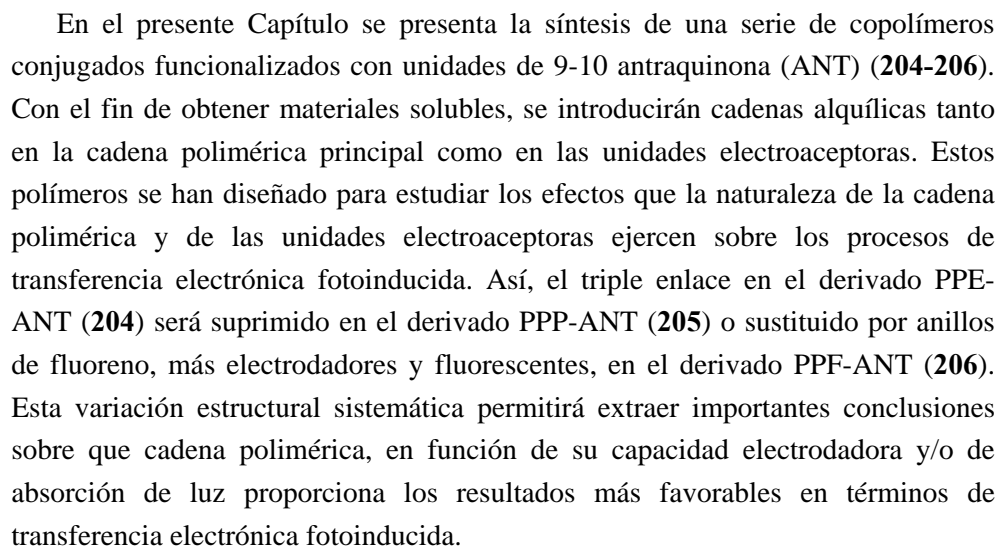


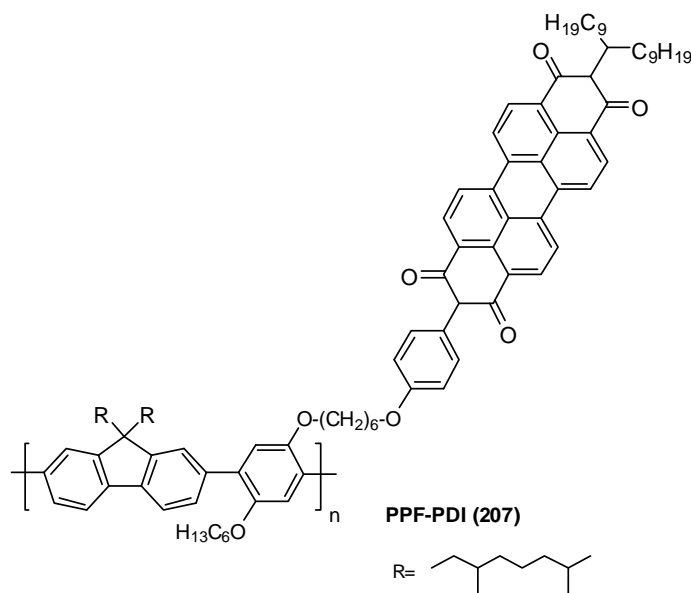
Figura 70.

2.2- Plan de trabajo

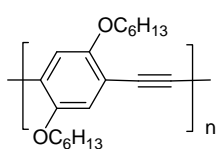




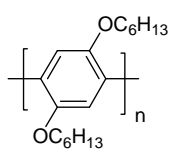
Por su parte, la elección de un espaciador alquílico flexible y con una elevada libertad conformational en el polímero conteniendo unidades de perilenodiimida (PDI) **207**, persigue la formación de interacciones laterales entre las unidades de PDI, aspecto de gran importancia de cara al diseño de polímeros de tipo “cable doble” para su aplicación en células solares orgánicas.



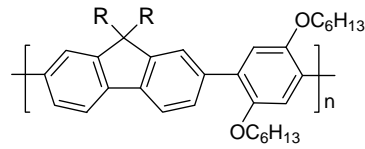
Las propiedades electroquímicas y fotofísicas de estos copolímeros serán estudiadas en detalle, en comparación con los polímeros análogos que no están sustituidos por unidades electroceptoras.



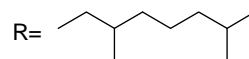
PPE (208)



PPP (209)



PPF (210)



2.3- Discusión de resultados



Como se ha mencionado en los antecedentes del presente Capítulo, el estudio de los procesos de transferencia electrónica fotoinducida es de gran importancia para intentar reproducir el proceso natural de fotosíntesis, así como para el desarrollo de nuevos dispositivos para la conversión de energía solar en energía eléctrica.

Dentro de los materiales que han sido desarrollados para este fin, destacan los polímeros dador-aceptor en los que las unidades electroceptoras están unidas a la cadena del polímero de manera covalente, evitando así la segregación entre el componente polimérico y las unidades electroceptoras que tanto reduce la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos formados por mezclas polímero-aceptor. Pese a la aparente sencillez conceptual de esta aproximación y al esfuerzo que se ha dedicado a la síntesis de polímeros electrodadores unidos covalentemente a unidades electroceptoras, el elevado número de requisitos que un material con aplicación práctica debe tener (capacidad electrodadora/aceptora, de absorción de luz, morfología...) hace que el diseño de este tipo de compuestos sea especialmente complejo. La versatilidad de la síntesis orgánica hace posible la variación de las propiedades de los materiales mediante modificaciones estructurales, lo que nos permite diseñar materiales para una finalidad determinada. A lo largo de este Capítulo estudiaremos las modificaciones estructurales introducidas tanto en la cadena polimérica electrodadora como en las unidades electroceptoras desde un punto de vista sintético y su efecto sobre las propiedades finales de los materiales obtenidos.

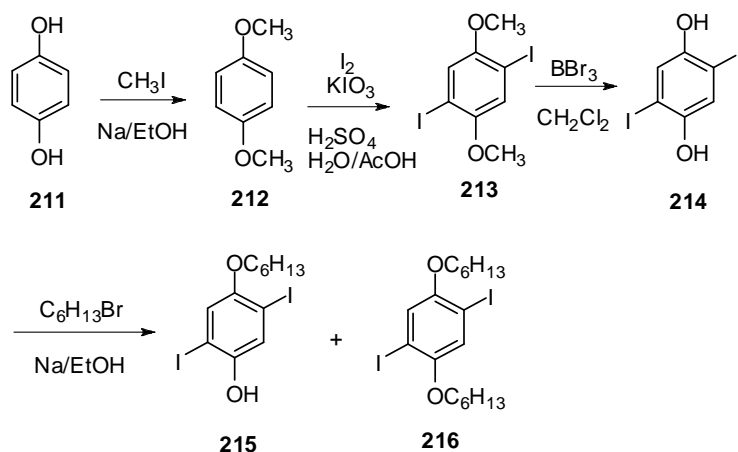
2.3.1- Síntesis de polímeros conjugados electrodadores con sustituyentes electroceptores.

2.3.1.1- Síntesis de comonómeros.

Para la obtención de comonómeros adecuadamente funcionalizados es necesario el diseño de moléculas con grupos funcionales que permitan tanto su unión covalente con unidades electroceptoras de interés como su posterior polimerización. De entre las distintas alternativas, se ha optado por sintetizar un derivado bencénico dihalogenado con una cadena alcoxídica solubilizante, el 4-

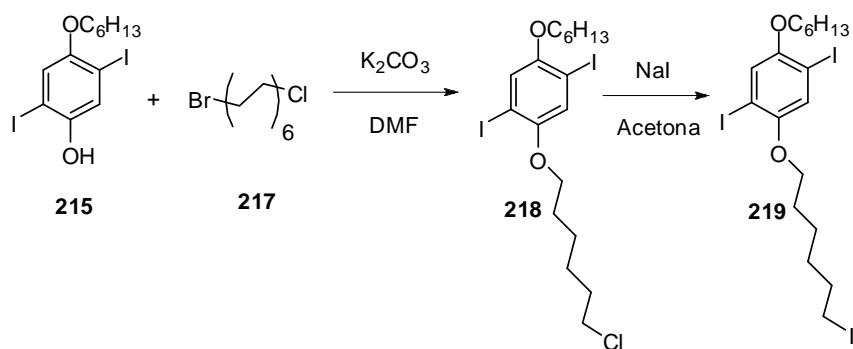
hexiloxi-2,5-diyodofenol (**215**)¹⁸³ (Esquema 44) de manera que el grupo fenólico permitirá la unión covalente a las unidadesceptoras y los átomos de halógeno posibilitarán posteriormente las reacciones de copolimerización a través de acoplamientos organometálicos. La ruta sintética seguida para la síntesis del 4-hexiloxi-2,5-diyodofenol (**215**) se detalla en el Esquema 44. Aunque la reacción de bromación selectiva de la hidroquinona en las posiciones 2 y 5 es bien conocida, se ha optado por la yodación en dichas posiciones. Pese a la mayor dificultad en su obtención, el derivado diyodado presenta mayor reactividad en los procesos de acoplamiento organometálico que se emplearán para la síntesis de los correspondientes polímeros. Así, el tratamiento de la hidroquinona (**211**) con yoduro de metilo en un medio básico etóxido sódico/etanol, permitió obtener el 1,4-dimetoxibenceno (**212**), en el que los grupos fenólicos están protegidos para que no interfieran en la reacción de halogenación. De este modo, la posterior reacción de yodación del 1,4-dimetoxibenceno (**212**) en presencia de ácido sulfúrico y yodato potásico en una mezcla de agua y ácido acético permitió obtener el 1,4-dimetoxi-2,5-diyodobenceno (**213**). Posteriormente el compuesto **213** fue tratado con tribromuro de boro para dar lugar al 2,5-diyodobencen-1,4-diol (**214**), en el que los grupos fenólicos libres van a posibilitar reacciones de eterificación de Williamson. De este modo, la alquilación del 2,5-diyodobencen-1,4-diol (**214**) con bromuro de hexilo en condiciones de control estequiométrico, permitió obtener el correspondiente derivado monoalquilado 4-hexiloxi-2,5-diyodofenol (**215**) con un rendimiento del 28% y su derivado disustituido 1,4-dihexiloxi-2,5-diyodobenceno (**216**), que será empleado como comonómero en la síntesis de los polímeros de referencia.

183. A. M. Ramos, M. T. Rispens, J. K. J. van Duren, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 6714.



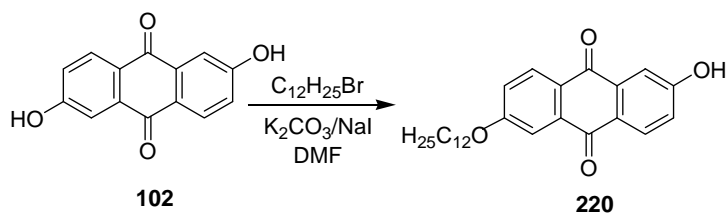
Esquema 44.

La estructura del derivado **215** fue posteriormente modificada mediante la incorporación de una cadena alquílica con una funcionalidad complementaria que permita su posterior unión con las unidades electroceptoras (Esquema 45). Así, la reacción de eterificación de Williamson entre el derivado **215** y el 1-bromo-6-clorohexano (**217**), empleando carbonato potásico como base, permitió obtener el derivado **218**. La menor reactividad del átomo de cloro es responsable de la regioselectividad observada en la reacción de eterificación entre **215** y **217**. Posteriormente, la reacción de Finkelstein permitió el intercambio del átomo de cloro, como hemos visto muy poco reactivo frente a la alquilación, por otro de yodo mucho más reactivo, dando lugar así al compuesto **219** con las funcionalidades adecuadas tanto para incorporar unidades electroactivas de interés mediante reacciones de eterificación de Williamson como para permitir las posteriores reacciones de polimerización.



Esquema 45.

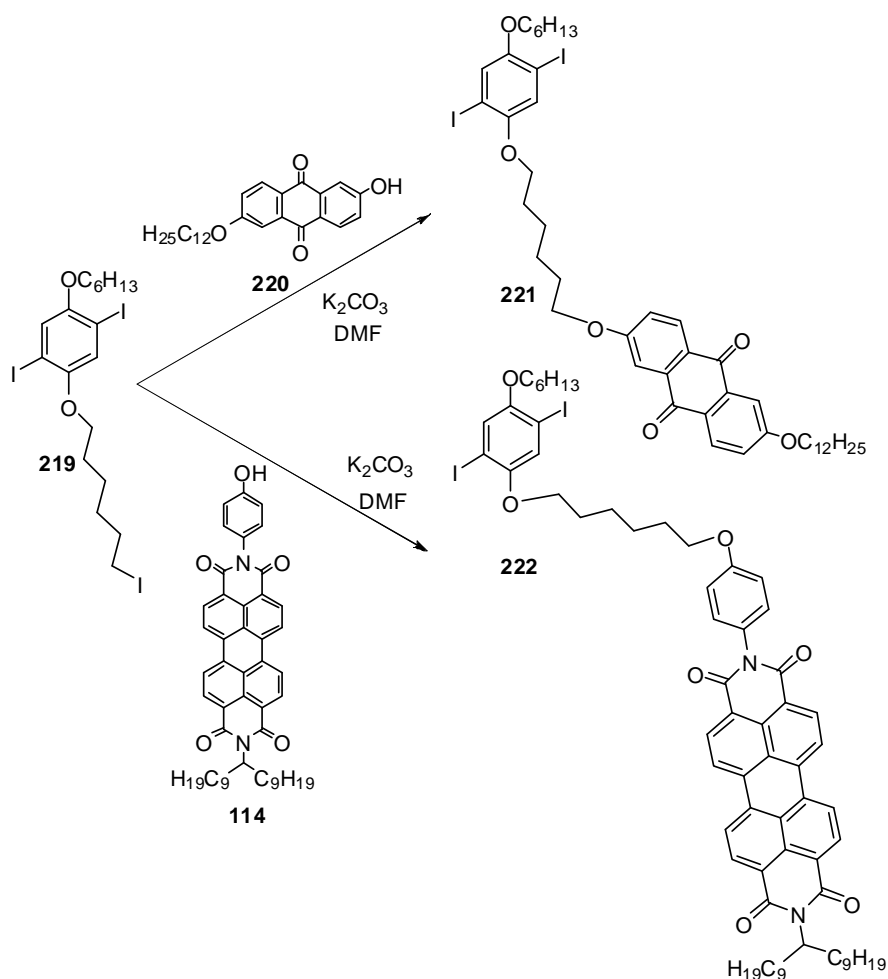
Posteriormente, se procedió a la síntesis de las unidades electroceptoras de perilenodiimida (**114**) y antraquinona (**220**) con funcionalidad complementaria a **219**, y que al mismo tiempo tuviesen largas cadenas alquílicas que permitan su solubilidad en los disolventes orgánicos habituales. Para ello, se empleó el derivado de PDI **114**, cuya síntesis se detalló en el Capítulo 1 (Esquema 13), mientras que la síntesis del derivado de antraquinona **220** se presenta en el Esquema 46. La alquilación del ácido antrafláxico (**102**) con bromuro de dodecilo en condiciones de control estequiométrico permite obtener **220**, de un modo análogo al derivado **103** (Esquema 12). Mediante cromatografía en columna se pudo separar **220** de su derivado disustituido con un rendimiento del 61 %.



Esquema 46.

Una vez obtenidos los derivados de antraquinona (**220**) y de perilenodiimida (**114**) se procedió a su unión covalente con el derivado **219** mediante una nueva reacción de eterificación de Williamson empleando carbonato potásico como base

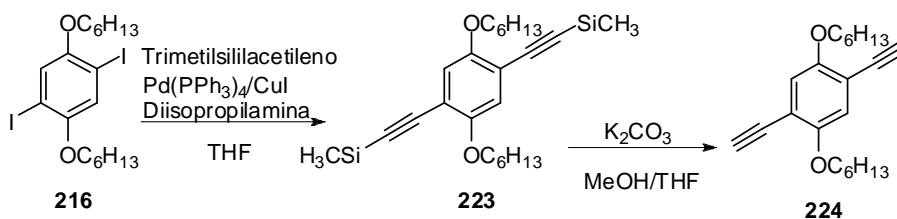
y N,N-dimetilformamida como disolvente (Esquema 47). De este modo se obtuvieron los monómeros funcionalizados con unidades electroactivas y con grupos polimerizables **221** y **222**, con rendimientos del 91% y del 37% respectivamente. La gran diferencia en el rendimiento en producto aislado, pese a la analogía de la reacción, se debe principalmente a la tediosa purificación cromatográfica que requiere el derivado de perilenodiimida **222**.



Esquema 47.

Una vez obtenidos los comonómeros funcionalizados con unidades electroceptoras de antraquinona **221** y perilenodiimida **222**, se procedió a la síntesis de comonómeros para su copolimerización con **221** y **222** mediante reacciones de acoplamiento de Sonogashira y Suzuki.

Como ya se ha mencionado en los antecedentes, la reacción de Sonogashira consiste en el acoplamiento entre un derivado halogenado aromático (yoduro por lo general) y un alquino terminal usando un catalizador de Pd, una sal de Cu(I) como co-catalizador y una amina que proporcione medio básico. Por lo tanto, a la vista de la funcionalidad presente en **221** y **222**, se hace necesaria la síntesis de un derivado con dos grupos alquino terminales, como **224** (Esquema 48).¹⁸⁴ Así, el 1,4-dihexiloxi-2,5-diiodobenceno (**216**) se hizo reaccionar con trimetilsililacetileno en condiciones estándar de reacción de Sonogashira para dar lugar al derivado **223** con un rendimiento del 91%. Finalmente, la desprotección de los grupos alquino terminales en medio básico dio lugar al comonómero **224**, que presenta la funcionalidad adecuada para ser copolimerizado mediante acoplamientos de Sonogashira y generar derivados de poli-*p*-feniletinileno (PPE).

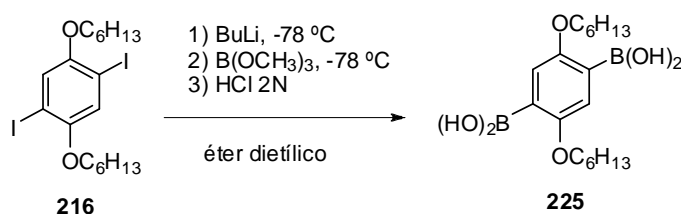


Esquema 48.

También se sintetizaron dos comonómeros con las funcionalidades adecuadas para llevar a cabo acoplamientos de Suzuki. A diferencia de los acoplamientos de Sonogashira antes presentados que conducen a alquinos, los acoplamientos de Suzuki conducen a la formación de enlaces C-C sencillos. De este modo es posible

184. C. Xue, F. -T. Luo, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 6285.

modificar la naturaleza de la cadena principal mediante la variación del tipo de enlace entre los anillos aromáticos. Así, el 1,4-bis(hexyloxi)-2,5-diiodobenceno (**216**) fue tratado sucesivamente con BuLi, borato de trimetilo y una disolución acuosa de ácido clorhídrico 2N para dar lugar al derivado de ácido borónico **225** (Esquema 49).¹⁸⁵



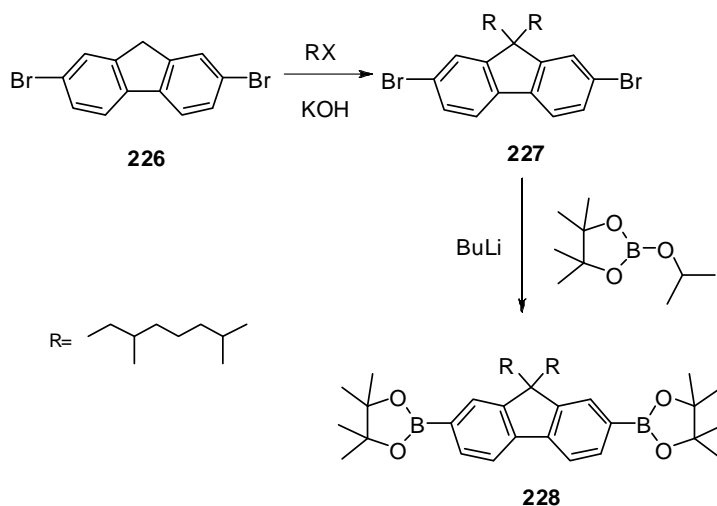
Esquema 49.

Por otro lado, también se sintetizó el comonomero de fluoreno **228** (Esquema 50), también adecuadamente funcionalizado para llevar a cabo reacciones de copolimerización de Suzuki. Así, el 2,7-dibromofluoreno (**226**), disponible comercialmente, se hizo reaccionar con bromuro de 3,7-dimetiloctilo en una disolución de hidróxido potásico en dimetilsulfóxido (DMSO) para dar lugar al compuesto **227**.¹⁸⁶ Posteriormente, el derivado de fluoreno **227**¹⁸⁷ fue tratado sucesivamente con BuLi y 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolano, con lo que se obtuvo el éster borónico **228** derivado de fluoreno.

185. C. -J. Wu, C. Xue, Y. -M. Kuo, F. -T. Luo, *Tetrahedron*, **2005**, *61*, 4735.

186. (a) R. Grisorio, P. Mastroilli, C. F. Nobile, G. Romanazzi, G. P. Suranna, E. W. Meijer, *Tetrahedron Lett.*, **2004**, *45*, 5367; (b) M. R. Craig, M. M. De Kokm J. W. Hofstraat, A. P. H. J. Schenning, E. W. Meijer, *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 2861.

187. K. Brunner, M. M. de Kok, B. M. W. Langeveld, N. M. M. Kiggen, J. J. A. M. Bastiaansen, J. W. Hofstraat, H. F. Boerner, H. F. M. Schoo, PCT Int. Appl. **2004**, WO 2004072205 A2 20040826.

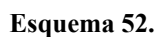


Esquema 50.

2.3.1.2- Síntesis de polímeros dador-aceptor mediante acoplamientos organometálicos.

La síntesis de los polímeros dador-aceptor funcionalizados con unidades de 9,10-antraquinona, PPE-ANT (**204**), PPP-ANT (**205**) y PPF-ANT (**206**), fue llevada a cabo mediante acoplamientos de Sonogashira y Suzuki (Esquema 51). El polímero PPE-ANT (**204**) fue sintetizado mediante una reacción de policondensación de Sonogashira entre el comonomero **221** y el 1,4-dietinil-2,5-dihexiloxibenceno (**224**) en presencia de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$, yoduro de cobre y trifenilfosfina en tolueno como disolvente (Esquema 51). Por otro lado, los polímeros PPP-ANT (**205**) y PPF-ANT (**206**) fueron sintetizados mediante acoplamientos de Suzuki. Así, mediante reacción de una mezcla equimolecular del comonomero **221** y del ácido 2,5-dihexiloxi-1,4-fenildiborónico (**225**) en presencia de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador se obtuvo el polímero PPP-ANT (**205**) (Esquema 51). El polímero PPF-ANT (**206**) fue obtenido en las mismas condiciones que el anterior, mediante reacción entre el comonomero **221** y 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-(3,7-dimetiloctil)-fluoreno (**228**) (Esquema 51).

A partir del 1,4-dihexiloxi-2,5-diiodobenceno (**216**) y mediante acoplamientos con los correspondientes comonómeros, se sintetizaron los polímeros derivados de PPE (**208**), PPP (**209**) y PPF (**210**) sin unidades electroceptoras para ser usados como referencia (Esquema 52). Pese a la disponibilidad comercial de estos derivados, debido a que las propiedades de los polímeros conjugados dependen en ocasiones del método sintético empleado, se prefirió llevar a cabo su preparación mediante una metodología sintética y de purificación análoga a la descrita anteriormente para la obtención de los polímeros **204-206**, con la finalidad de lograr una mejor comparación entre ellos.



La cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) mostró que el peso molecular promedio en peso (M_w) de los polímeros **204-206** obtenidos varía entre 85 y 245 Kg/mol mientras que los valores de los pesos moleculares promedio en número (M_n) están comprendidos entre 49 y 86 Kg/mol (Tabla 8). Las cadenas alquílicas presentes en la unidad electroaceptora y en la cadena polimérica proporcionaron suficiente solubilidad a los copolímeros en los disolventes orgánicos habituales para permitir su completa caracterización mediante resonancia magnética nuclear (RMN), así como para realizar estudios electroquímicos y fotofísicos.

Los espectros de ^1H -RMN de los tres copolímeros dador-aceptor mostraron características comunes por la presencia en todos ellos de la unidad de 9,10-antraquinona. Los protones aromáticos de esta unidad aparecen entre 7.2 y 8.2 ppm. En el espectro de ^{13}C -RMN se pudieron apreciar las señales de los grupos carbonilos (*ca.* 180 ppm) y las de los carbonos de antraquinona (*ca.* 164 ppm) y de los grupos fenilo (*ca.* 150 ppm) unidos a cadenas alcoxídicas. Para el polímero PPF-ANT (**206**), también fue claramente visible el carbono de la posición puente del anillo de fluoreno en torno a 69 ppm. Como ya se comentó en los antecedentes, la principal limitación para la obtención de derivados de PPE mediante reacciones de copolimerización es la formación de defectos de butadieno. Aunque no existe una medida directa para conocer el número de estos defectos, el espectro de ^{13}C -RMN puede proporcionar información, ya estos defectos muestran señales características en torno a 75-80 ppm.¹⁸⁸ Para el derivado de PPE-ANT (**204**) no se apreciaron estas señales, aunque es posible que el ruido del espectro pudiese ocultar la aparición de dichas señales en alguna extensión.

Los espectros FTIR de los tres polímeros dador-aceptor mostraron bandas en torno a 1684 cm^{-1} correspondientes a los grupos carbonilo de la unidad de antraquinona. Finalmente, se determinó la pureza de los polímeros a través de microanálisis, obteniéndose valores concordantes con los esperados.

188. A. Khan, S. Hecht, *Chem. Commun.*, **2004**, 300.

Polímero	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	PD
PPE-ANT (204)	103000	85300	1.2
PPP-ANT (205)	85000	49500	1.7
PPF-ANT (206)	244400	69100	3.5
PPF-PDI (207)	101000	16400	6.2
PPE (208)	144800	47300	3.1
PPP (209)	173700	66800	2.6
PPF (210)	128500	55500	2.3

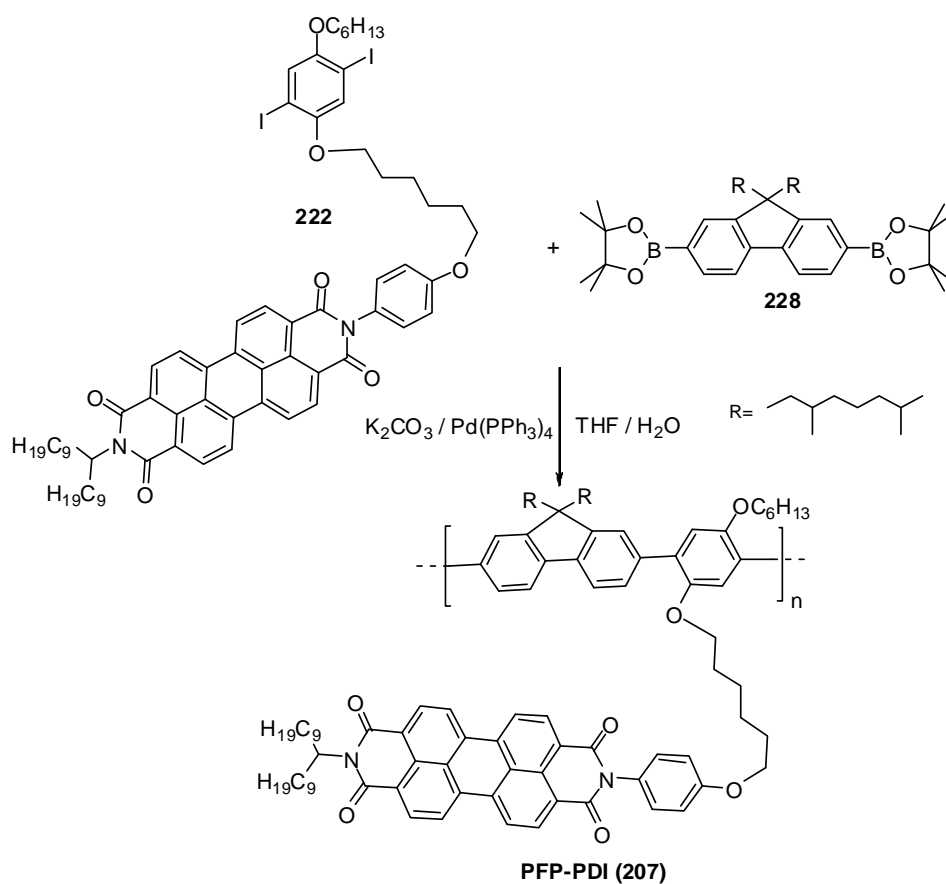
Tabla 8. Pesos molecular promedio en número (M_n) y en peso (M_w) y polidispersidades (PD) de los polímeros sintetizados.

Por su parte, el polímero PPF-PDI (**207**) fue obtenido mediante acoplamiento de Suzuki entre el comonomero **222** y el 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-(3,7-dimetiloctil)-fluoreno (**228**) en presencia de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ como catalizador en una mezcla de THF y disolución acuosa de K_2CO_3 2M (Esquema 53), de manera análoga al copolímero PPF-ANT (**206**). Como método de purificación empleado, se siguió el descrito anteriormente para los polímeros que contienen unidades de 9,10-antraquinona **204-206**.

La incorporación de largas cadenas alquílicas, tanto en la unidad de PDI como en las unidades bencénicas y de fluoreno de la cadena principal, permitió nuevamente la solubilización del copolímero PPF-PDI (**207**) en los disolventes orgánicos habituales, posibilitando así su caracterización y posterior estudio electroquímico y fotofísico.

El peso molecular del copolímero PPF-PDI fue determinado mediante SEC en *o*-diclorobenceno a 80 °C empleando poliestireno como patrón y mostró valores de M_n y M_w de 101 y 16.4 Kg/mol (PD= 6.2) (Tabla 8).

El espectro de ^1H -RMN del polímero PPF-PDI (**207**) muestra las señales aromáticas características de la unidad de PDI: un multiplete ancho entre 8.73 y 8.45 ppm y la señal del protón del carbono directamente unido al nitrógeno imida a 5.1 ppm. Entre 7.0 y 8.3 se encuentran las señales aromáticas de los anillos de benceno y fluoreno. El espectro FTIR muestra las bandas características de los grupos imida a 1699 y 1653 cm^{-1} y también las asociadas al esqueleto de perileno en torno a 1580 y 2590 cm^{-1} . Finalmente el microanálisis del polímero presentó valores próximos a los esperados, dando prueba de su pureza.



Esquema 53.

2.3.2- Estudio de las propiedades de los polímeros conjugados dador-aceptor con unidades de 9,10-antraquinona como sustituyentes laterales.

Como se ha mencionado, la unión covalente entre un polímero conjugado electrodador y unidades electroceptoras de 9,10-antraquinona es de interés para estudiar los procesos de transferencia electrónica que tienen lugar después de la fotoexcitación del polímero o de la unidad electroceptora. Dentro de este contexto, el modulado de las propiedades mediante modificaciones dentro de la cadena polimérica es de gran relevancia para obtener un mayor conocimiento sobre dichos procesos.

2.3.2.1- Estudio electroquímico.

El voltamperograma cíclico del polímero PPF-ANT (**206**), así como de las referencias PPF (**210**) y 2,6-dihexiloxi-9,10-antraquinona (**104**), empleando diclorometano (DCM) como disolvente y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHFP) como electrolito soporte, se muestra en la Figura 71.

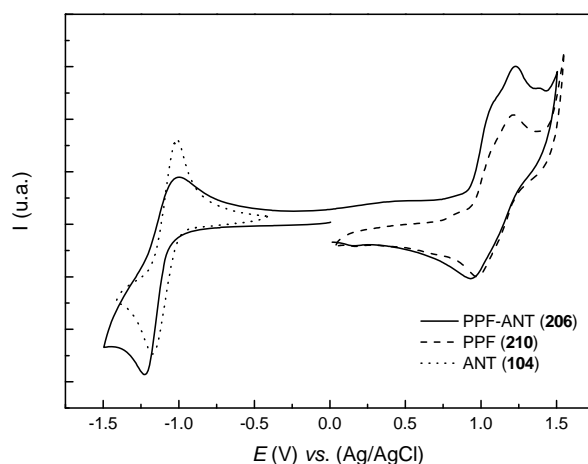


Figura 71. Voltamperograma cíclico del polímero PPF-ANT (**206**) en comparación con sus referencias PPF (**210**) y 2,6-dihexiloxi-9,10-antraquinona (**104**) en diclorometano. Velocidad de barrido 200mV/s.

Los valores de los potenciales (Tabla 9) fueron referenciados frente al sistema Ag/AgCl y se empleó platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo. A potenciales negativos, se observa la onda de reducción reversible de la unidad de

ANT tanto en el polímero PPF-ANT (**206**) (-1.11 V) como en la referencia **104** (-1.10 V). A potenciales positivos, una onda de oxidación cuasi-reversible que puede ser atribuida a la oxidación de la cadena polimérica conjugada se observa en los polímeros PPF (**210**) (0.93 V) y PPF-ANT (**206**) (0.90 V). El hecho de que los valores de los potenciales de oxidación y reducción para el polímero PPF-ANT (**206**) (Tabla 9) sean prácticamente iguales a los observados para las referencias de PPF (**210**) y de 2,6-dihexiloxi-9,10-antraquinona (**104**) hace suponer que no existe interacción significativa entre ambas unidades constitutivas en el estado fundamental.

Compuesto E	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	$E_{ox}-E_{red}$ (V)
PPE-ANT (204)	0.98	-1.11	2.09
PPP-ANT (205)	0.93	-1.14	2.04
PPF-ANT (206)	0.93	-1.11	2.07
PPE (208)	0.93		
PPP (209)	0.89		
PPF (210)	0.90		
ANT (104)		-1.10	

Tabla 9. Propiedades electroquímicas de los polímeros PPE-ANT (**204**), PPP-ANT (**205**), PPF-ANT (**206**) y de las referencias PPE (**208**), PPP (**209**), PPF (**210**) y ANT (**104**). Temperatura ambiente, velocidad de barrido 200 mV/s, electrodo de trabajo de Pt, potenciales vs. Ag/AgCl.

Para los polímeros PPE-ANT (**204**) y PPP-ANT (**205**) se obtuvo un resultado muy similar al del polímero PPF-ANT (**206**). Los potenciales de oxidación para los polímeros PPE-ANT (**204**) (0.98 V) y PPP-ANT (**205**) (0.93 V) están muy

próximos a los observados para el polímero PPF-ANT así como a los de las referencias de PPE (**208**) (0.93 V) y PPP (**209**) (0.89 V) (Tabla 9). Como era de esperar, los potenciales de reducción de los polímeros PPE-ANT (**204**) (-1.11 V) y PPP-ANT (**205**) (-1.14 V), asociados con la reducción de la unidad de antraquinona, mostraron únicamente una ligera variación frente a la referencia de 2,6-dihexiloxi-9,10-antraquinona (**104**) (-1.10 V) (Tabla 9).

2.3.2.2- Estudio de los espectros de absorción.

Los espectros de absorción UV-Vis de los copolímeros dador-aceptor PPE-ANT (**204**), PPP-ANT (**205**), PPF-ANT (**206**) y de las referencias PPE (**208**), PPP (**209**) y PPF (**210**) se registraron en tolueno (Figura 72), clorobenceno y *o*-diclorobenceno. Para cada polímero, únicamente se encontraron pequeñas variaciones de absorción en los tres disolventes empleados. Los espectros UV-Vis consisten en una superposición aproximada de sus dos unidades constitutivas, cadena polimérica conjugada y unidad aceptora, confirmando nuevamente la mínima interacción de dichas unidades en el estado fundamental. Los espectros muestran bandas de absorción intensas por encima de 320 nm debido a las transiciones $\pi-\pi^*$ de la cadena polimérica conjugada, como se deduce por comparación con los polímeros de referencia. Las absorciones $\pi-\pi^*$ de los polímeros dador-aceptor se desplazan hacia el rojo en el orden PPP-ANT, PPF-ANT y PPE-ANT, con máximos de absorción a 342, 373 y 405 nm respectivamente. En los polímeros de referencia se observó la misma tendencia (Tabla 10). Adicionalmente, las absorciones características de la referencia de ANT (**104**) a 300 y 350 nm también se encuentran presentes en los diferentes polímeros dador-aceptor **204-206**. Las diferencias que se observan entre el espectro de absorción de PPE-ANT (**204**) y su referencia de PPE (**208**) no están totalmente claras, pero se podrían atribuir a la diferencia en los pesos moleculares, a la presencia de defectos, o a efectos conformacionales y morfológicos teniendo en cuenta la rigidez que presentan los derivados de PPE.

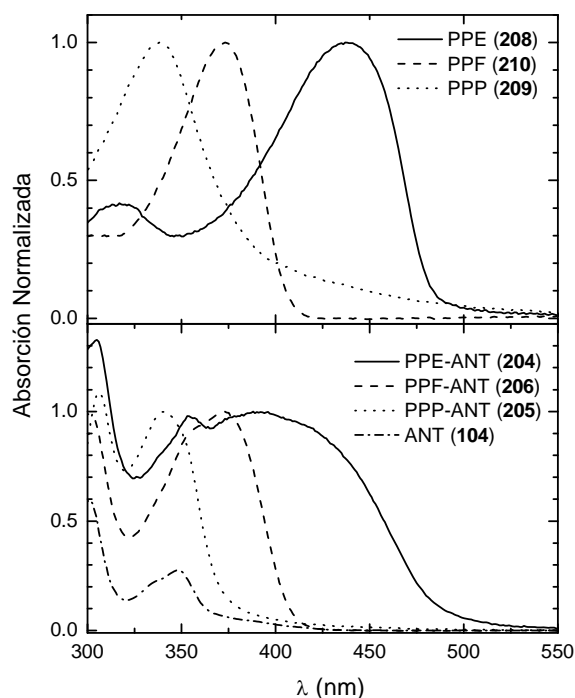


Figura 72. Espectros de absorción en tolueno de los polímeros de referencia PPE (208), PPP (209) y PPF (210) (parte superior) y de los copolímeros PPE-ANT (204), PPP-ANT (205) y PPF-ANT (206) y de la referencia de ANT(104) (parte inferior).

Del estudio de los potenciales de oxidación de estos materiales se deduce que el nivel HOMO, localizado fundamentalmente sobre la cadena polimérica principal, se mantiene aproximadamente constante en la serie **204-206**. Por otra parte, la reducción del gap óptico en el orden PPP-ANT, PPF-ANT y PPE-ANT (Tabla 10) evidencia la estabilización del nivel LUMO de los polímeros en el mismo orden, ya que los niveles HOMO, calculados a partir de los potenciales de oxidación, permanecen aproximadamente constantes en la serie. Es destacable que la variación observada en los gap ópticos es consecuencia de la naturaleza de la cadena polimérica principal de cada material. Así, mientras que en la cadena de PPP se alternan dos unidades de fenilo, la introducción de unidades planas de fluoreno entre los anillos de fenilo produce un incremento en la conjugación para el PPF. En el caso de la cadena de PPE, los enlaces etileno provocan una mayor extensión de

la longitud de conjugación, como se evidencia del desplazamiento del gap óptico hacia el rojo.¹⁸⁹

Compuesto	λ_{abs} (nm)	λ_{em} (nm)	E(S ₁) (eV)
PPE-ANT (204)	405	464	2.67
PPP-ANT (205)	342	399	3.11
PPF-ANT (206)	373	410	3.02
PPE (208)	437	473	2.62
PPP (209)	341	396	3.13
PPF (210)	371	414	3.00
ANT (104)	300, 350		

Tabla 10. Máximo de absorción, de emisión ($\lambda_{\text{exc}}=\lambda_{\text{max abs}}$) y gap óptico de los polímeros PPE-ANT (**204**), PPP-ANT (**205**) y PPF-ANT (**206**) y de las referencias PPE (**208**), PPP (**209**), PPF (**210**) y ANT(**104**) en tolueno.

2.3.2.3- Estudio de los espectros de emisión.

Los espectros de emisión de los tres copolímeros dador-aceptor PPE-ANT (**204**), PPP-ANT (**205**), PPF-ANT (**206**) y de las referencias PPE (**208**), PPP (**209**) y PPF (**210**) se registraron en tolueno (Figura 73) excitando en el máximo de absorción y mostraron las mismas tendencias que los espectros de absorción. Se observó un desplazamiento hacia el rojo desde el PPP hasta el PPE pasando por el PPF, coincidiendo con la disminución en los gaps ópticos (Tabla 10). Dentro de este apartado, es destacable la fuerte desactivación en la emisión de los polímeros

189. U. H. F. Bunz, *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1605.

dador-aceptor **204-206** cuando se comparan con los polímeros de referencia **208-210**.

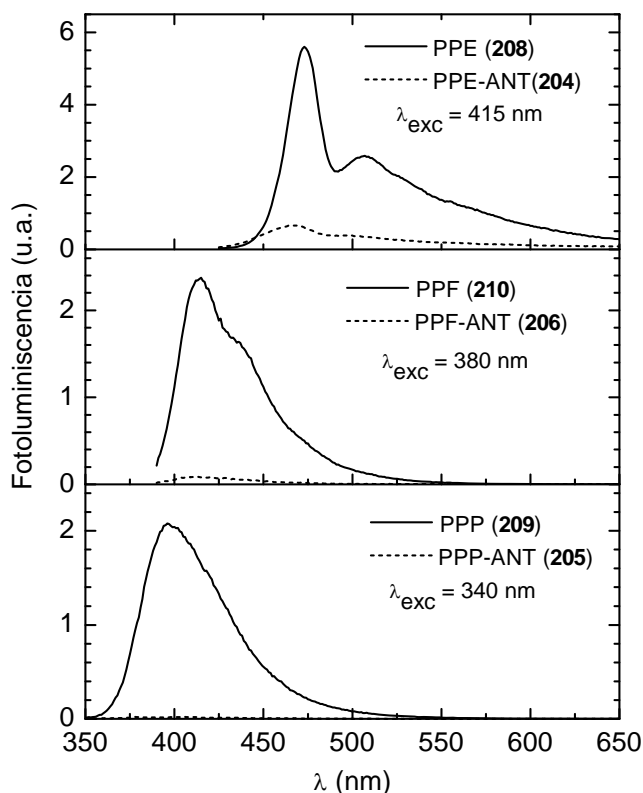


Figura 73. Espectros de fotoluminiscencia en tolueno de los copolímeros dador-aceptor PPE-ANT (**204**), PPP-ANT (**205**) y PPF-ANT (**206**) en comparación con sus respectivas referencias PPE (**208**), PPP (**209**) y PPF (**210**).

La existencia de un proceso de transferencia de energía desde la cadena polimérica electrodadora a los grupos aceptores de ANT no puede ser responsable de esta fuerte desactivación de la emisión porque la unidad de ANT presenta un gap óptico mucho mayor que el de la cadena polimérica. Para el copolímero PPP-ANT, donde la cadena principal de PPP tiene un gap óptico similar al de la ANT, la transferencia de energía debe tener una escasa influencia debido al mínimo solapamiento entre la emisión del PPP y la absorción de la ANT. Por tanto, la

fuerte desactivación de la fotoluminiscencia se puede atribuir a un proceso de transferencia electrónica fotoinducida desde la cadena polimérica conjugada en su estado excitado a los grupos electroaceptores de ANT. La diferencia de energía electrónica entre los potenciales de oxidación y reducción ($E_{ox}-E_{red}$) para los tres copolímeros dador-aceptor está en el rango 2.0-2.1 eV (Tabla 9), mientras el gap óptico encontrado es mucho mayor (2.7-3.1 eV, Tabla 10). Por tanto, la transferencia electrónica fotoinducida es un proceso energéticamente favorecido para los tres copolímeros, como estudiaremos a continuación.

El grado de desactivación en la fotoluminiscencia (Q , Tabla 11) se define como la relación entre la emisión del polímero de referencia PPX y la del polímero dador-aceptor PPX-ANT. En la Tabla 11 se puede observar como el valor de Q varía tanto con la naturaleza de la cadena polimérica como con la polaridad del disolvente [tolueno (TOL), clorobenceno (CB) y *o*-diclorobenceno (*o*-DCB)]. El valor de Q aumenta al aumentar el gap óptico del polímero desde el PPE-ANT ($Q=8-9$) al PPF-ANT ($Q=23-29$) y finalmente al PPP-ANT ($Q=81-124$). También es destacable que mientras para el polímero PPE-ANT el valor de Q es prácticamente independiente de la polaridad del disolvente, para los copolímeros PPF-ANT y PPP-ANT, Q disminuye al aumentar la polaridad del disolvente, lo que es indicativo de una mayor desactivación de la fluorescencia.

La tendencia observada en la variación de Q puede ser comparada con la ganancia de energía libre, ΔG_{CS} , y la barrera de activación, $\Delta G_{CS}^{\#}$, para el proceso de transferencia electrónica fotoinducida. En los antecedentes de este Capítulo ya se explicó como calcular dichos valores. Así, ΔG_{CS} puede ser estimado empleando la ecuación de Weller (1)¹⁶¹ que, como se comentó en los antecedentes, describe la diferencia de energía entre el estado con separación de cargas y el estado excitado, incluyendo términos para la separación espacial de iones y su solvatación:

$$\Delta G_{CS} = e[E_{ox} - E_{red}] - E(S_1) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R_{CC}} - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{ref}} - \frac{1}{\epsilon_r} \right) \quad (1)$$

En esta expresión $E(S_1)$ es la energía del estado excitado singlete más bajo (S_1), e la carga elemental, ϵ_0 la permitividad eléctrica en el vacío, y E_{ox} y E_{red} son los potenciales redox de las cadenas electrodadoras (PPX) y de las unidades electroceptoras (ANT) en los copolímeros dador-aceptor PPX-ANT medidos en un disolvente con permitividad relativa ϵ_{ref} . ϵ_r es la permitividad relativa del disolvente en el cual tiene lugar el proceso de transferencia electrónica, R_{CC} es la distancia entre los centros de las cargas, y r^+ , r^- son los radios de los iones positivos y negativos respectivamente. Para el ión de la antraquinona, se ha determinado el valor de r^- (3.9 Å) a partir de la densidad de la 9,10-antraquinona ($\rho = 1.43 \text{ g/cm}^3$) mediante el empleo de la expresión $r = (3M / 4\pi\rho N_A)^{1/3}$, siendo M el peso molecular y N_A el número de Avogadro. Para el catión de la cadena polimérica principal, r^+ tomamos 5 Å basándonos en una estimación similar para segmentos conjugados,¹⁹⁰ mientras que el valor de R_{CC} fue estimado a partir de una modelización molecular. Así, se obtuvo un valor de $R_{CC} = 17 \text{ Å}$ considerando una conformación extendida del espaciador alquílico. Mediante el empleo de estos parámetros, los valores encontrados para ΔG_{CS} están comprendidos entre -0.20 eV para el polímero PPE-ANT en tolueno y -1.18 eV para el polímero PPP-ANT en *o*-DCB (Tabla 11). Los valores negativos encontrados para ΔG_{CS} muestran que el proceso de transferencia electrónica fotoinducida es favorable para los tres copolímeros dador-aceptor PPX-ANT en todos los disolventes estudiados.

190. E. E. Neuteboom, P. A. van Hal, R. A. J. Janssen, *Chem. Eur. J.*, **2004**, *10*, 3907.

Compuesto	Disolvente	$\Delta G_{CS}^{[a]}$ (eV)	$\lambda_i + \lambda_s^{[a]}$ (eV)	$\Delta G_{CS}^{\# [b]}$ (meV)	Q
PPE-ANT	TOL	-0.20	0.64	76	9.3
	CB	-0.47	0.86	46	8.3
	<i>o</i> -DCB	-0.65	1.02	33	9.1
PPF-ANT	TOL	-0.62	0.64	0.2	29.0
	CB	-0.88	0.86	0.2	25.4
	<i>o</i> -DCB	-1.07	1.02	0.8	23.3
PPP-ANT	TOL	-0.73	0.64	3.1	124
	CB	-0.99	0.86	5.2	109
	<i>o</i> -DCB	-1.18	1.02	6.7	81

[a] Valores calculados empleando la ec. (1) y los parámetros descritos en el texto y en la Tabla 10. [b] Calculado mediante la ec. (2).

Tabla 11. Valores de energía libre, ΔG_{CS} , y barrera de activación, $\Delta G_{CS}^{\#}$ para la transferencia electrónica fotoinducida y desactivación de la fotoluminiscencia, y factor Q para los polímeros PPE-ANT (**204**), PPP-ANT (**205**) y PPF-ANT (**206**) en diferentes disolventes.

Como también vimos en los antecedentes, la energía de activación para un proceso de transferencia electrónica fotoinducida puede ser calculada empleando la ecuación de Marcus (2):¹⁶²

$$\Delta G_{CS}^{\#} = \frac{(\Delta G_{CS} + \lambda)^2}{4\lambda} \quad (2)$$

donde λ representa la energía de reorganización, dada por la suma de los términos interno (λ_i) y de reorganización del disolvente (λ_s). Para la reorganización interna

se tomó el valor $\lambda_i = 0.25$ eV, valor característico de cromóforos conjugados,¹⁹¹ mientras que la contribución del disolvente puede ser calculada mediante la aproximación de Born-Hush (3):¹⁶³

$$\lambda_s = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{2} \left(\frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \right) - \frac{1}{R_{CC}} \right) \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{\epsilon_r} \right) \quad (3)$$

donde n es el índice de refracción del disolvente. Como puede apreciarse en la Tabla 11, los valores obtenidos para las energías de activación $\Delta G_{CS}^\#$ están cualitativamente de acuerdo con las tendencias observadas para los valores de Q . Así, los mayores valores de $\Delta G_{CS}^\#$ (~30-80 meV) fueron obtenidos para el polímero PPE-ANT en todos los disolventes empleados, mientras que para los otros dos polímeros, se obtuvieron valores de $\Delta G_{CS}^\#$ inferiores a 7 meV en todos los casos. Para el polímero PPF-ANT se encontró un valor de $-\Delta G_{CS} \approx (\lambda_i + \lambda_s)$, por tanto dentro de la región óptima de Marcus donde la barrera energética para la transferencia electrónica se vuelve insignificante. Por su parte, para el polímero PPP-ANT se encontró que $-\Delta G_{CS} > (\lambda_i + \lambda_s)$, por tanto la transferencia electrónica en este polímero tiene lugar en la región invertida de Marcus, donde un valor más negativo de ΔG_{CS} (para disolventes más polares) conduce a una reducción de la velocidad de la transferencia electrónica debido a un incremento en $\Delta G_{CS}^\#$.

2.3.2.4- Absorción fotoinducida y fotoluminiscencia de los polímeros PPX y PPX-ANT en estado sólido.

Dentro de nuestra colaboración conjunta, el grupo del profesor Janssen de la Universidad Técnica de Eindhoven preparó películas con un espesor aproximado de 50 nm de los polímeros PPE-ANT (**204**), PPF-ANT (**206**) y PPP-ANT (**205**) y sus polímeros de referencia **208-210** sin antraquinona. Las películas se prepararon mediante “spin coating” a partir de disoluciones en cloroformo con la finalidad de

191. (a) R. M. Williams, J. M. Zwier, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 4093. (b) E. H. A. Beckers, S. C. J. Meskers, A. P. J. H. Schenning, Z. Chen, F. Würthner, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, *108*, 6933.

registrar los espectros de absorción y fotoluminiscencia en estado sólido (Figura 74).

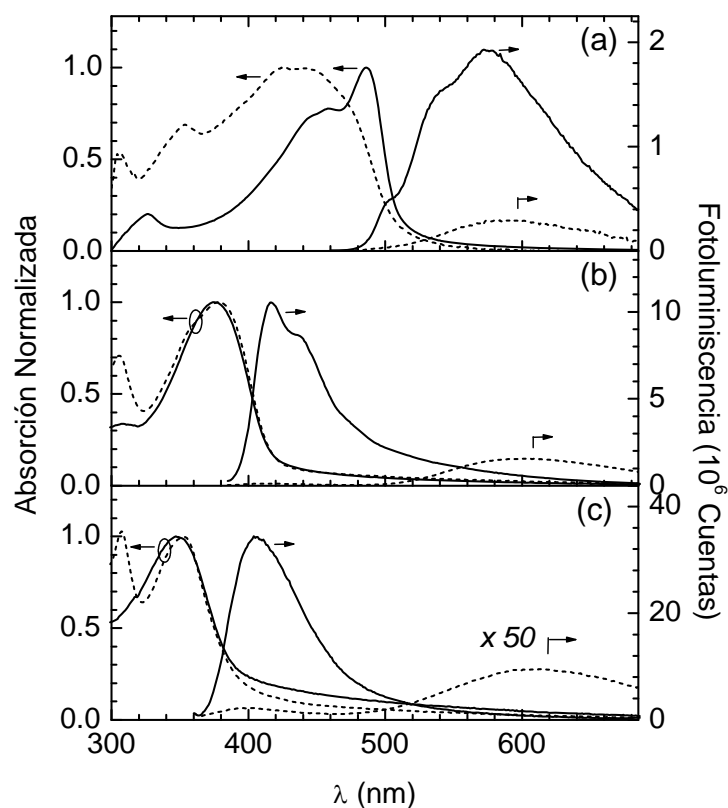


Figura 74. Espectros de absorción (eje de la izquierda) y fotoluminiscencia (eje de la derecha) de películas de los polímeros dador-aceptor (a) PPE-ANT (**204**), (b) PPF-ANT (**206**) y (c) PPP-ANT (**205**) (líneas discontinuas) y de sus correspondientes polímeros de referencia (línea continua) PPE (**208**), PPP (**209**) y PPF (**210**) sobre cuarzo. Las longitudes de onda de excitación fueron (a) 475 nm, (b) 375 nm y (c) 350 nm. El espectro de fotoluminiscencia para el polímero PPP-ANT fue multiplicado por un factor de 50 respecto al de PPP.

La forma de los espectros de absorción de los tres polímeros dador-aceptor PPX-ANT en estado sólido es muy similar a la que presentan en disolución, con sólo un pequeño desplazamiento batocrómico (~ 10 nm) en los máximos de absorción. La mayor diferencia entre los espectros de absorción en disolución y en estado sólido se observa en el polímero de referencia PPE (**208**). Para este polímero

se obtuvo un importante desplazamiento del máximo de absorción hacia el rojo (desde 437 hasta 485 nm) así como un estrechamiento en las bandas de absorción. También en la emisión fotoluminiscente se produce un considerable desplazamiento batocrómico del máximo (desde 473 hasta 575 nm) y un ensanchamiento de las bandas. Ambos resultados se pueden atribuir a la interacción entre cadenas vecinas de PPE mediante solapamiento π - π ,¹⁹² debido a la ya comentada rigidez y planaridad de este tipo de derivados.

La fotoluminiscencia de los tres polímeros dador-aceptor PPX-ANT en estado sólido aparece nuevamente desactivada cuando se compara con la de sus respectivas referencias. Dicha desactivación se incrementa desde el PPE-ANT, pasando por el PPF-ANT, hasta el PPP-ANT, de manera similar a lo observado en disolución. Hay que destacar que la emisión residual de los tres polímeros dador-aceptor consiste en una banda ancha desplazada hacia el rojo respecto a sus correspondientes referencias. Tales emisiones se asemejan a las que tienen lugar en procesos de transferencia de carga, para los cuales se observan emisiones de larga duración. Una emisión de la transferencia de carga implicaría una recombinación radiativa que se correspondería con la devolución de la carga desde la especie aniónica de ANT⁻ hasta la cadena polimérica catiónica PPX⁺. Por su parte, la energía de la transición de la transferencia de carga (E_{CT}) puede ser estimada desde su máximo de emisión y debería corresponder aproximadamente con el gap electroquímico obtenido a partir de las medidas de voltamperometría cíclica. Comparando estos valores, se obtiene que los máximos se encuentran entre 590 y 605 nm y se corresponden perfectamente con los gap electroquímicos (Tabla 12), mostrando que en estado sólido se produce una transferencia de carga.

192. (a) H. Oevering, M. N. Paddon-Row, M. Heppener, A. M. Oliver, E. Cotsaris, J. W. Verhoeven, N. S. Hush, *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, *109*, 3258. (b) J. Kroon, J. W. Verhoeven, M. N. Paddon-Row, A. M. Oliver, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1991**, *30*, 1358.

Compuesto	$E_{\text{abs}}(S_1)^{[a]}$ (eV)	$E_{\text{pl}}(S_1)^{[b]}$ (eV)	$e(E_{\text{ox}}-E_{\text{red}})$ (eV)	$E_{\text{CT}}^{[c]}$ (eV)
PPE-ANT	2.78	2.46	2.09	2.10
PPF-ANT	2.30	2.98	2.04	2.05
PPP-ANT	3.57	3.05	2.07	2.06

[a] Determinado a partir del espectro de absorción de PPX-ANT. [b] Determinado a partir del espectro de fotoluminiscencia de PPX. [c] Del máximo en el espectro de fotoluminiscencia.

Tabla 12. Propiedades ópticas de los polímeros PPE-ANT (**204**), PPP-ANT (**205**) y PPF-ANT (**206**) en estado sólido, comparadas con $e(E_{\text{ox}}-E_{\text{red}})$ en disolución.

En resumen, se ha sintetizado una serie de polímeros conjugados electrodadores funcionalizados con unidades de 9-10 antraquinona (ANT) (**204-206**) en la que se ha variado la naturaleza de la cadena polimérica principal. Mediante el adecuado diseño de los nuevos polímeros sintetizados ha sido posible modular las propiedades y los procesos de transferencia electrónica en los materiales obtenidos. Así, para el polímero PPF-ANT (**206**) la transferencia electrónica fotoinducida intramolecular tiene lugar en la región óptima de Marcus.

2.3.3- Estudio de las propiedades del polímero PPF-PDI .

Como se ha mencionado en la introducción, los derivados de PDI han sido objeto de gran atención debido a sus extraordinarias propiedades (versatilidad química, elevada planaridad, alta absorción de luz en la zona del visible, excelentes estabildades química y fotoquímica) que han hecho que encuentren aplicaciones en dispositivos como células solares orgánicas o transistores de efecto campo. Por otro lado, los derivados de polifluoreno (PF) han sido ampliamente utilizados en dispositivos optoelectrónicos debido a su elevada eficiencia fotoluminiscente, a su excelente estabilidad térmica y versatilidad química.¹⁷⁹

Por tanto, la combinación de polímeros conjugados derivados de fluoreno con unidades de PDI es de gran interés para el estudio de procesos de transferencia electrónica fotoinducida, así como para el desarrollo de materiales que puedan ser incorporados en dispositivos fotovoltaicos.

2.3.3.1- Estudio Electroquímico.

El voltamperograma cíclico del polímero PPF-PDI (**207**) en diclorometano empleando hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHPF) como electrolito soporte se muestra en la Figura 75. Los valores de los potenciales fueron referenciados frente al sistema ferroceno/ferrocinio y se empleó platino como electrodo de trabajo y contraelectrodo. A potenciales negativos, se pueden apreciar las dos ondas de reducción reversibles de la unidad de PDI a -1.05 y -1.25 V vs. Fc/Fc^+ , valores próximos a los obtenidos para la referencia de dialquil-PDI (**111**), para la que se obtuvieron potenciales de -1.15 y -1.37 V vs. Fc/Fc^+ . En la zona de potenciales positivos, se puede apreciar una onda con un comienzo en la oxidación a 0.56 V vs. Fc/Fc^+ . Esta onda se puede asignar a la oxidación de la cadena polimérica conjugada de PPF, ya que el polímero de referencia PPF (**210**) mostró un comienzo en la oxidación a 0.55 V vs. Fc/Fc^+ .

La similitud de los valores de los potenciales en las dos unidades constitutivas del polímero PPF-PDI (**207**), cadena polimérica y unidades electroceptoras, con los de sus correspondientes referencias dialquil-PDI (**111**) y PPF (**210**), sugiere que no hay una interacción significativa entre la cadena polimérica conjugada y las unidades electroceptoras en el estado fundamental.

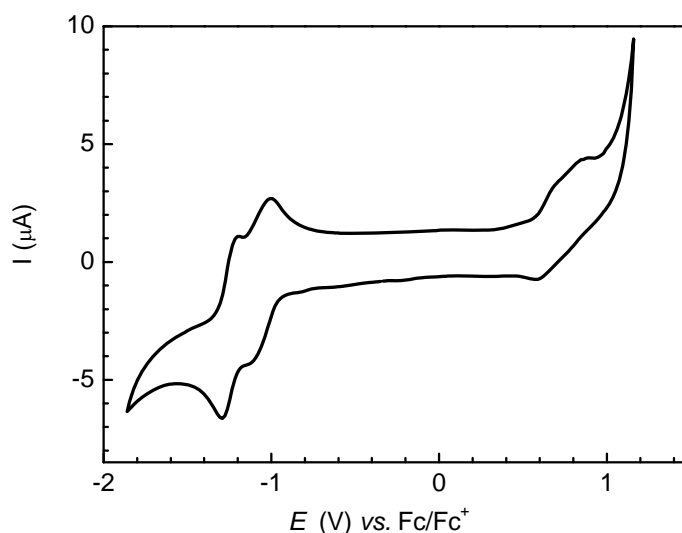


Figura 75. Voltamperograma cíclico del polímero PPF-PDI (**207**) en diclorometano. Velocidad de barrido 200mV/s.

2.3.3.2- Estudio de los espectros de absorción.

Los espectros de absorción UV-Vis del copolímero dador-aceptor PPF-PDI (**207**) y de las referencias de PPF (**210**) y de dialquil-PDI (**111**) se registraron en tolueno y clorobenceno (Figura 76). El espectro de absorción del polímero PPF-PDI (**207**) consiste aproximadamente en la superposición de sus dos unidades constitutivas, cadena polimérica conjugada y unidades electroceptoras, con lo que se puede suponer una ausencia de interacciones significativas entre ambas unidades en el estado fundamental, resultado que concuerda con el obtenido anteriormente en la caracterización electroquímica.

El espectro de absorción del polímero PPF-PDI muestra una intensa banda de absorción en torno a 370 nm correspondiente a la transición $\pi-\pi^*$ de la cadena polimérica fluoreno-benceno, como se desprende de la comparación con la referencia de PPF. Adicionalmente, el espectro de absorción del PPF-PDI muestra las bandas características de las unidades de PDI, con máximos en tolueno a 528, 492 y 462 nm. Sin embargo, al comparar los espectros de absorción del PPF-PDI y de la referencia dialquil-PDI se observan algunas diferencias. Así, el espectro de absorción de la referencia dialquil-PDI muestra un máximo a 527 nm,

correspondiente a la transición vibrónica (0,0) y otro a 490 nm correspondiente a la transición (0,1) y que es 1.62 veces menos intenso tanto en tolueno como en clorobenceno. Esta relación $(0,0)/(0,1) \approx 1.6$ es característica de unidades de perilenodiimida libres no agregadas.¹⁹³ Hay que destacar que el espectro de la referencia de dialquil-PDI se registró a una concentración dos órdenes de magnitud menor que la concentración mínima de 10^{-3} M, para la cual estos derivados comienzan a formar agregados en los disolventes orgánicos habituales.^{194,195} Por tanto en el espectro de absorción de la referencia de dialquil-PDI, las unidades de PDI no están formando agregados. Esta afirmación se confirma por la ausencia de cualquier emisión correspondiente a agregados en el espectro de fotoluminiscencia.

Sin embargo, para el polímero PPF-PDI el espectro de absorción está ligeramente desplazado batocrómicamente respecto al de la referencia de dialquil-PDI. Además, la transición vibrónica (0,1) muestra un aumento en su intensidad relativa respecto a la (0,0). Este comportamiento es típico de la formación de agregados de PDI,¹⁹⁵ y la relación de intensidades entre las transiciones vibrónicas (0,0) y (0,1) es habitualmente empleada como un signo de agregación entre unidades de PDI mediante interacciones tipo $\pi-\pi$.¹⁹⁶ Por tanto, el cambio observado en la intensidad relativa de las transiciones vibrónicas (0,0) y (0,1) en el polímero PPF-PDI respecto a la referencia de dialquil-PDI indica que en el polímero las unidades de PDI están formando agregados. La relación de intensidades entre las transiciones (0,0) y (0,1) es de 0.98 en tolueno, indicando una mayor agregación que en clorobenceno o diclorometano, disolventes para los que la relación es 1.06 y 1.62 respectivamente (Tabla 13). A la baja concentración a la que se ha registrado el espectro de absorción del polímero PPF-PDI (ca. 5×10^{-6} M), podemos asumir que los fenómenos de agregación tienen lugar intramolecularmente, entre unidades de PDI pertenecientes a la misma cadena

193. W. Wang, J. J. Hang, L. -Q. Wang, L. -S. Li, W. J. Shaw, A. D. Q. Li, *Nanolett*, **2003**, 3, 455.

194. S. Demmig, H. Langhals, *Chem. Ber.*, **1988**, 121, 225.

195. (a) W. Wang, L. -S. Li, G. Helms, H. H. Zhou, A. D. Q. Li, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1120; (b) J. M. Giaimo, A. V. Gusev, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8530.

196. X. Li, L. E. Sinks, B. Rybtchinski, M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8284.

polimérica, ya que las unidades de PDI no tienden a formar agregados en los disolventes investigados hasta concentraciones por encima de 10^{-3} M.^{194,194} Por tanto, en el polímero PPF-PDI los fenómenos de agregación intramolecular deben de producirse debido a la corta distancia entre unidades de PDI dentro de la misma cadena polimérica.

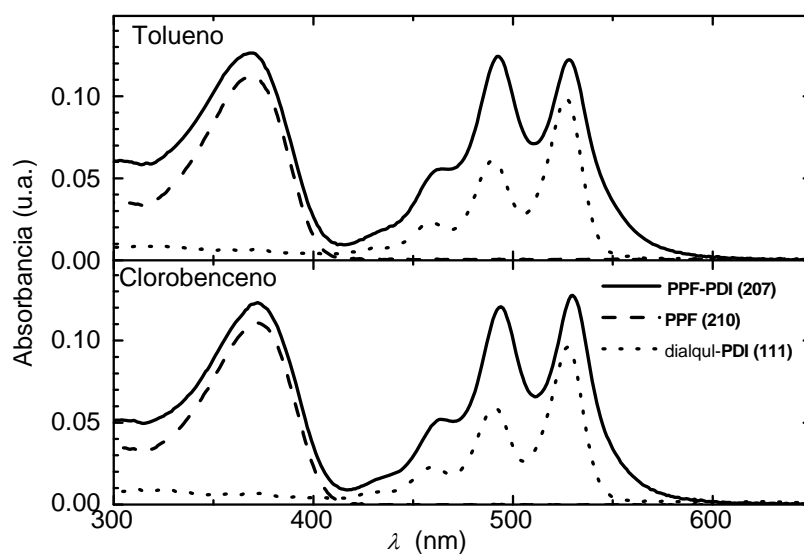


Figura 76. Espectros de absorción en tolueno (parte superior) y clorobenceno (parte inferior) del polímero PPF-PDI (**207**) en comparación con sus referencias PPF (**210**) y dialquil-PDI (**111**).

	Relación abs. ^[a]	Relación PL ^[b]
Tolueno	0.98	8.0
Clorobenceno	1.06	6.0
Diclorometano	1.11	3.5
Dialquil-PDI (tol, <i>o</i> -DCB)	1.62	0.1

[a] Relación de intensidad entre las transiciones vibrónicas (0,0)/(0,1).

[b] Relación de intensidad entre las bandas a 630 y 535 nm.

Tabla 13. Relación de intensidades entre la primera y segunda bandas de absorción y emisión del polímero PPF-PDI (**207**) en los tres disolventes investigados en comparación con la referencia de dialquil-PDI.

2.3.3.3- Estudio de los espectros de emisión.

Las propiedades fotoluminiscentes del polímero dador-aceptor PPF-PDI fueron medidas en tres disolventes con diferentes polaridades, tolueno ($\epsilon = 2.43$), clorobenceno ($\epsilon = 5.47$) y diclorometano ($\epsilon = 9.02$). Los espectros de fotoluminiscencia del polímero PPF-PDI y de los dos materiales de referencia (PPF y dialquil-PDI) fueron registrados excitando selectivamente la cadena polimérica de PPF ($\lambda_{\text{exc}} = 370$ nm) o las unidades electroceptoras de PDI ($\lambda_{\text{exc}} = 480$ nm) (Figura 77).

Las energía de los estados excitados singletes del PPF, dialquil-PDI y PPF-PDI fueron determinadas a partir de los máximos de fotoluminiscencia en tolueno (Tabla 14). Para el polímero PPF-PDI, la energía del estado excitado singlete más bajo correspondiente a la cadena de PPF es de 0.73 eV más alta que el correspondiente a las unidades de PDI ($S_{I,A}$). Por tanto, después de la fotoexcitación de la cadena polimérica, se puede esperar una transferencia de energía desde la cadena de PPF a las unidades electroceptoras de PDI.

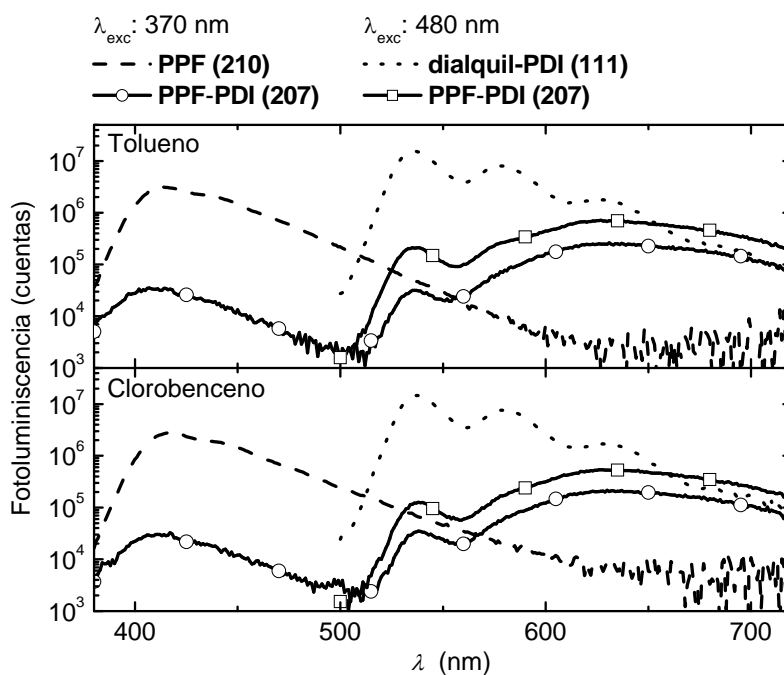


Figura 77. Espectros de fotoluminiscencia en tolueno (parte superior) y clorobenceno (parte inferior) del polímero PPF-PDI (**207**) en comparación con sus referencias PPF (**210**) y dialquil-PDI (**111**). Los ejes verticales expresan el logaritmo de la intensidad de la fotoluminiscencia.

	PPF-PDI PPF		dialquil-PDI
$E_{ox,o}$ [eV]	0.56 ^[a]	0.55 ^[b]	
$E_{red,o}$ [eV]	-0.98 ^[a]		-1.03 ^[a]
$S_{1,D}$ [eV] ^[c]	3.05	3.00	
$S_{1,A}$ [eV] ^[c]	2.32		2.31

[a] Comienzo de ox/red en diclorometano vs. Fc/Fc⁺.

[b] Comienzo de ox en *o*-DCB:acetonitrilo (4:1) vs. Fc/Fc⁺.

[c] Máximos de fotoluminiscencia en tolueno.

Tabla 14. Comienzo de los procesos de oxidación y reducción y energías del estado excitado singlete más bajo en energía para el polímero PPF-PDI (**207**) y las referencias PPF (**210**) y dialquil-PDI (**111**).

Los espectros de emisión muestran las mismas características en los tres disolventes. El polímero de referencia PPF muestra una banda de emisión ancha con un máximo en torno a 415 nm, mientras que la referencia de dialquil-PDI, muestra el espectro característico de las unidades de PDI no agregadas con máximos a 536, 579 y 628 nm. Por su parte, cuando el polímero dador aceptor PPF-PDI es excitado a la longitud de onda del máximo de absorción de la cadena polimérica ($\lambda = 370$ nm), en su espectro de emisión se pueden observar máximos a 415 nm (procedente de la emisión de la cadena PPF), a 535 nm (de la emisión de las unidades de PDI no agregadas) y una banda ancha en torno a 630 nm. El máximo a 535 nm indica que tiene lugar un proceso de transferencia de energía desde la cadena de PPF hasta las unidades de PDI cuando la cadena de PPF es fotoexcitada, ya que las unidades de PDI no absorben prácticamente radiación a 370 nm. Por otro lado, cuando se fotoexcitan selectivamente las unidades de PDI en el polímero PPF-PDI a $\lambda = 480$ nm, se observa la emisión de las unidades de PDI no agregadas a $\lambda = 535$ nm y nuevamente una banda de emisión ancha con un máximo en torno a 630 nm. Esta banda ancha de emisión es característica de la formación de agregados de $(PDI)_n$.¹⁹⁷ La relación entre la emisión a 630 nm (proveniente de $(PDI)_n$) y la emisión a 535 nm (proveniente de las unidades de PDI no agregadas) es una indicación del grado de agregación. En la Tabla 13 se puede apreciar como esta relación decrece en el orden tolueno > clorobenceno > diclorometano. De este modo, las medidas de fotoluminiscencia proporcionan nuevas evidencias de que las unidades de PDI están formando agregados en el polímero PPF-PDI, resultado que concuerda con el obtenido mediante el análisis de los espectros de absorción.

Los rendimientos cuánticos de fluorescencia del polímero PPF-PDI fueron medidos en el grupo del profesor Janssen en tres disolventes diferentes (tolueno, clorobenceno y diclorometano) relativos a las referencias de PPF ($\lambda_{exc} = 370$ nm, $\lambda_{em} = 415$ nm) y dialquil-PDI ($\lambda_{exc} = 480$ nm, $\lambda_{em} = 535$ nm), mostrando una disminución de al menos dos órdenes de magnitud en todos los disolventes investigados (Tabla 15). La fuerte desactivación en la fotoluminiscencia de la

197. (a) H. Langhals, J. Gold, *J. Prakt. Chem.* **1996**, 338, 654; (b) E. E. Neuteboom, S. C. J. Meskers, E. W. Meijer, R. A. J. Janssen, *J. Macromol. Chem. Phys.* **2004**, 205, 217.

cadena de PPF en el polímero dador-aceptor PPF-PDI, puede ser explicada mediante una transferencia de energía o electrónica desde la cadena de PPF hasta las unidades electroceptoras de PDI. Igualmente, la fuerte desactivación de la emisión de las unidades de PDI en el polímero PPF-PDI se puede explicar de dos formas: como resultado de una agregación intramolecular o como consecuencia de un proceso de transferencia electrónica.

	ϵ_s	Φ_F (PPF-PDI/ PPF) ^[a]	Φ_F (PPF-PDI/ PDI) ^[b]
Tolueno	2.43	0.010	0.014
Clorobenceno	5.47	0.011	0.0083
Diclorometano	9.02	(<0.019)	0.017

[a] Rendimiento cuántico de fluorescencia del polímero PPF-PDI respecto al PPF a 415 nm (λ_{exc} = 370 nm).

[b] Rendimiento cuántico de fluorescencia del polímero PPF-PDI respecto a la referencia dialquil-PDI a 535 nm (λ_{exc} = 480 nm).

Tabla 15. Rendimientos cuánticos de fluorescencia de la cadena polimérica de PPF y de las unidades electroceptoras de PDI en tolueno, clorobenceno y diclorometano.

2.3.3.4- Estudio de los espectros de excitación.

El estudio de los espectros de excitación proporciona evidencias sobre los procesos de transferencia de energía que tienen lugar en el polímero dador-aceptor PPF-PDI. Los espectros de excitación del polímero PPF-PDI en tolueno y clorobenceno fueron registrados a 530 nm (longitud de onda a la que únicamente las unidades de PDI emiten) y a 630 nm (longitud de onda a la que emiten los agregados de PDI). Los espectros de excitación se muestran en la Figura 78 en comparación con los espectros de absorción en los mismos disolventes y se puede apreciar una importante diferencia entre los espectros a 530 y a 630 nm. Para la emisión a 530 nm, las características espectrales de las unidades de PDI son iguales a las que se obtienen cuando éstas no están formando agregados, con una relación (0,0)/(0,1) = 1.6, similar al de la referencia de dialquil-PDI. Sin embargo, para la emisión a 630 nm, la relación entre las bandas (0,0)/(0,1) = 0.80. Por lo tanto, de la comparación de los espectros de excitación con el espectro de absorción del polímero PPF-PDI (**207**), se confirma que en el espectro de absorción de éste la mayor parte de las unidades de PDI están formando agregados.

Además de las bandas de las unidades de PDI, en los espectros de excitación se puede apreciar una banda con un máximo en torno a 370 nm. Este resultado hace suponer que después de la fotoexcitación, en el polímero PPF-PDI (**207**) tiene lugar un proceso de transferencia de energía: una vez que la cadena de PPF es fotoexcitada, se transfiere energía a las unidades de PDI.

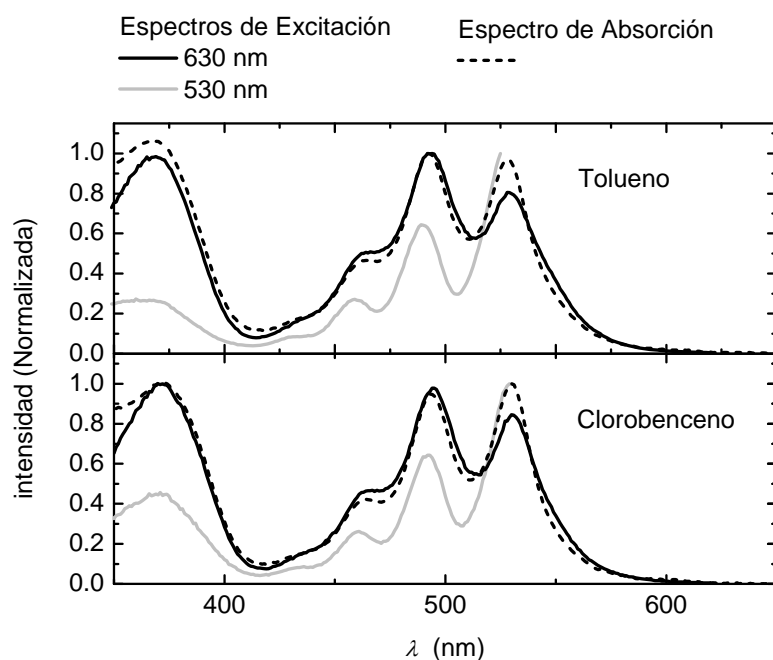


Figura 78. Espectros de excitación (línea continua) y absorción (línea discontinua) del polímero PPF-PDI (**207**) en tolueno (parte superior) y clorobenceno (parte inferior).

Además, del estudio de los espectros de fotoexcitación se puede concluir que los procesos de transferencia de energía no pueden ser los únicos responsables de la desactivación de la emisión, puesto que el espectro de excitación a 630 nm no es igual al espectro de absorción: el pico a 530 nm es un 15% (en tolueno) y un 18% (en clorobenceno) más bajo en intensidad para el espectro de excitación que para el de absorción. Este resultado evidencia que parte de las unidades de PDI que no están formando agregados se desactivan mediante un proceso distinto al de transferencia de energía. Por tanto, aunque parte de las unidades de PDI que no están formando agregados se desactivan mediante emisión de luminiscencia (con máximo a 530 nm), el hecho de que la intensidad de la fotoluminiscencia a 530 nm

sea tan débil, hace suponer que una parte substancial de las unidades de PDI se desactivan mediante transferencia electrónica, aceptando un electrón de la cadena electrodadora de PPF.

2.3.3.5- Transferencia electrónica: ecuación de Weller.

Con el fin de averiguar si la transferencia electrónica es un proceso probable en el polímero dador-aceptor PPF-PDI, se empleó la ecuación de Weller.¹⁶¹

$$\Delta G_{CS} = e[E_{ox} - E_{red}] - E(S_1) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R_{CC}} - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \left(\frac{1}{r^+} + \frac{1}{r^-} \right) \left(\frac{1}{\epsilon_{ref}} - \frac{1}{\epsilon_r} \right)$$

Para predecir la energía libre de Gibbs para la transferencia electrónica desde la cadena de PPF hasta las unidades de PDI se pueden emplear los potenciales de oxidación (0.56 V vs. Fc/Fc⁺) y de reducción (-0.98 V vs. Fc/Fc⁺) del polímero PPF-PDI y la energía del estado excitado singlete S₁ de las unidades de PDI no agregadas (2.32 V en tolueno).

Los radios del catión radical del PPF y del anión radical de PDI que se usaron en el cálculo de ΔG_{CS} fueron $r^+ = 5.0 \text{ \AA}$ y $r^- = 4.7 \text{ \AA}$, respectivamente, mientras que la distancia centro-centro (R_{cc}) se ajustó a 20 \AA , que es la máxima distancia que puede ser alcanzada. El radio del anión de PDI fue estimado a partir de datos cristalográficos,¹⁹⁸ mientras que el valor del catión de PPF se obtuvo a partir de datos anteriormente publicados para sistemas análogos.¹⁹⁹ Los valores obtenidos para ΔG_{CS} (Tabla 16) predicen que la transferencia electrónica a las unidades no agregadas de PDI está favorecida energéticamente en todos los disolventes investigados, siendo en tolueno el disolvente menos polar, donde el proceso está más dificultado. Por tanto, de los resultados obtenidos empleando la ecuación de Weller, parece probable que la transferencia electrónica es un proceso competitivo con la transferencia de energía desde la cadena de PPF a las unidades de PDI o de (PDI)_n o con la transferencia de energía desde las unidades de PDI a las de (PDI)_n.

198. E. Hádícke, F. Graser, *Acta Crystallogr. C*, **1986**, 42, 189.

199. E. Peeters, P. A. van Hal, J. Know, C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, J. C. Hummelen, R. A. J. Janssen, *J. Phys. Chem. B*, **2000**, 104, 10174).

	ΔG_{CS} [eV] ^[a]
Tolueno	-0.16
Clorobenceno	-0.71
Diclorometano	-0.85

[a] Datos obtenidos a partir de la ecuación (1) con $r^+ = 5.0 \text{ \AA}$, $r^- = 4.7 \text{ \AA}$, $R_{cc} = 20 \text{ \AA}$ y $E(S_I) = 2.32 \text{ eV}$.

Tabla 16. Resultados de la ecuación de Weller.

2.3.3.6- Medidas a diferentes temperaturas y concentraciones.

Mediante el estudio de los espectros de absorción y emisión del polímero PPF-PDI a diferentes temperaturas y concentraciones se pueden obtener nuevas evidencias de la formación de agregados en el polímero PPF-PDI. La Figura 79 muestra que el espectro de absorción del polímero PPF-PDI es independiente de la concentración en el rango 10^{-4} - 10^{-6} M, consistente con el fenómeno de agregación intramolecular.

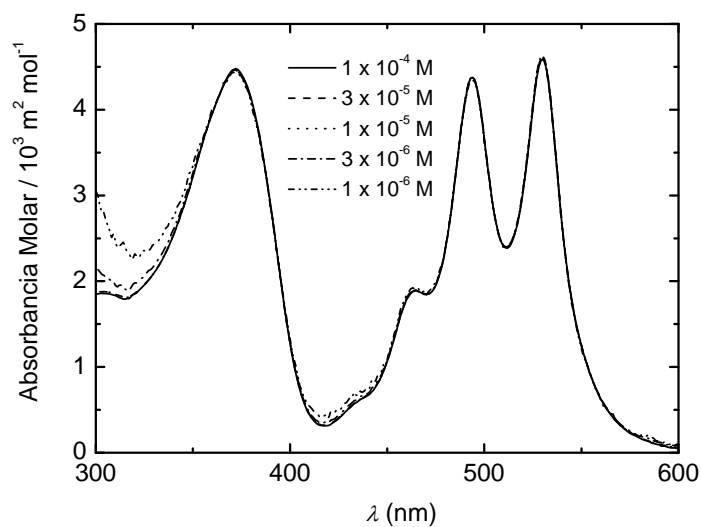


Figura 79. Espectro de absorción a distintas concentraciones del polímero PPF-PDI (207) en clorobenceno.

Al aumentar la temperatura, cabría esperar que los agregados fueran desapareciendo, con lo que los espectros de absorción y emisión deberían parecerse más a los de las unidades de perilenodiimida no agregadas. En las Figuras 80 y 81 puede apreciarse que estas predicciones se cumplen. Cuando una disolución del polímero PPF-PDI en clorobenceno se calienta, el espectro de absorción se va pareciendo cada vez más al que presentan las unidades de PDI no agregadas. Así, el pico correspondiente a la transición (0,0) se incrementa y los picos correspondientes a las transacciones (0,1) y (0,2) reducen su intensidad (Figura 80). Además, el desplazamiento batocrómico se reduce, dando lugar al espectro característico de las unidades de PDI no agregadas. Sin embargo, incluso a 90 °C existe una cantidad importante de unidades de PDI agregadas, como se desprende del hecho que la relación de intensidades entre las transacciones (0,0) y (0,1) es de 1.27, todavía considerablemente inferior a los 1.62 encontrados para la referencia de dialquil-PDI.

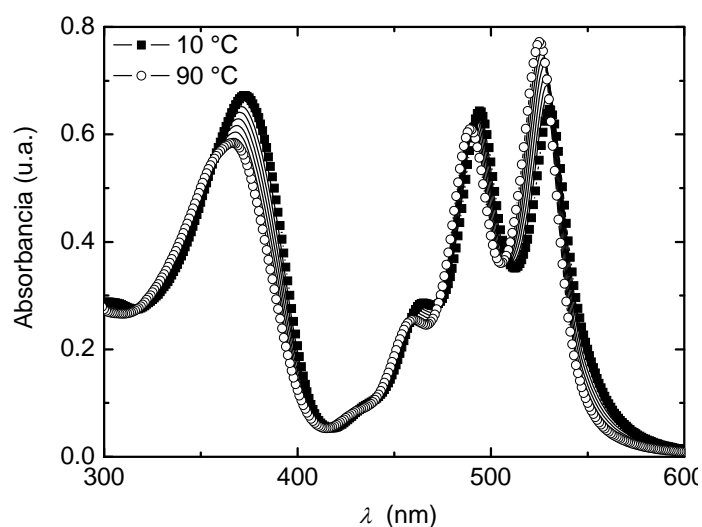


Figura 80. Espectros de absorción a distintas temperaturas del polímero PPF-PDI (207) en clorobenceno.

Los espectros de emisión dependientes de la temperatura muestran la misma tendencia. Al incrementar la temperatura desde los 10 hasta los 100 °C la emisión de los agregados de PDI (a 630 nm) decrece en intensidad, mientras que la emisión

de las unidades no agregadas se incrementa (Figura 81). Sin embargo, incluso a 100 °C sigue existiendo emisión correspondiente a los agregados de PDI. Además todos estos cambios son completamente reversibles cuando se desciende la temperatura hasta 10 °C.

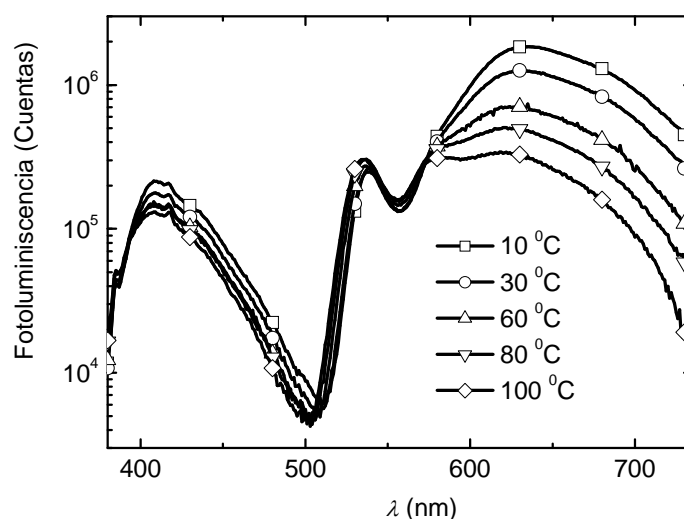
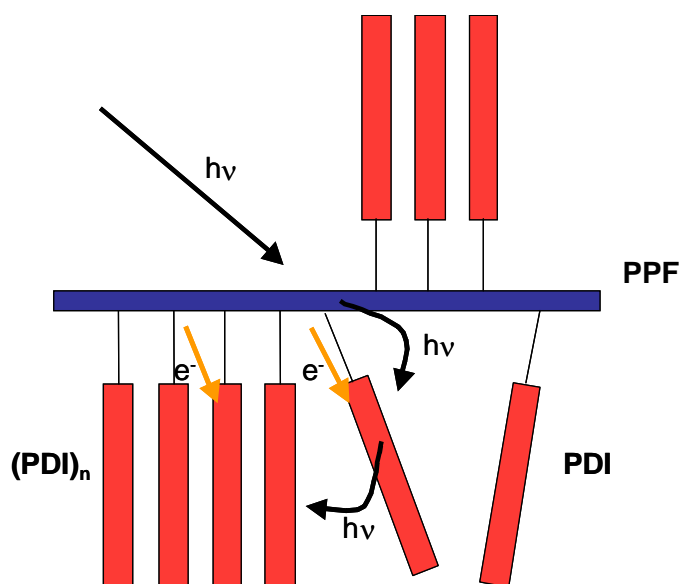


Figura 81. Espectros de emisión dependientes de la temperatura del polímero PPF-PDI (207) en clorobenceno.

Estas medidas proporcionan nuevas evidencias de que se produce un proceso de transferencia electrónica a las unidades de PDI no agregadas. Así, cuando se incrementa la temperatura, la intensidad de la emisión de las unidades de PDI agregadas se reduce en un factor de 5.8, mientras que la emisión de las unidades no agregadas se incrementa únicamente en un factor de 1.3. Pese a que al aumentar el número de unidades de PDI cabría esperar un aumento de la intensidad de su emisión, ésta se ve compensada con un proceso de transferencia electrónica desde la cadena de PPF hasta las unidades de PDI. El hecho de que la emisión de la cadena de PPF se reduzca en un factor de 1.6 al aumentar la temperatura, refuerza la idea de que se produce un proceso de transferencia electrónica desde la cadena polimérica conjugada de PPF hasta las unidades de PDI no agregadas.

Los resultados de las mediciones en disolución se pueden resumir en el Esquema 54, así como en el diagrama de Jablonski de la Figura 82. Después de la fotoexcitación de la cadena polimérica de PPF, la emisión desde este estado queda desactivada mediante transferencia de energía o de electrones a las unidades de PDI. Desde las especies no agregadas de PDI, la emisión también queda desactivada, mediante transferencia de energía a las unidades de PDI agregadas pero también mediante transferencia electrónica, aceptando un electrón de la cadena de PPF. Este último proceso se favorece al aumentar la polaridad del disolvente.



Esquema 54. Representación esquematizada con los procesos de transferencia electrónica fotoinducida y de transferencia de energía que tienen lugar en el polímero PPF-PDI en disolución.

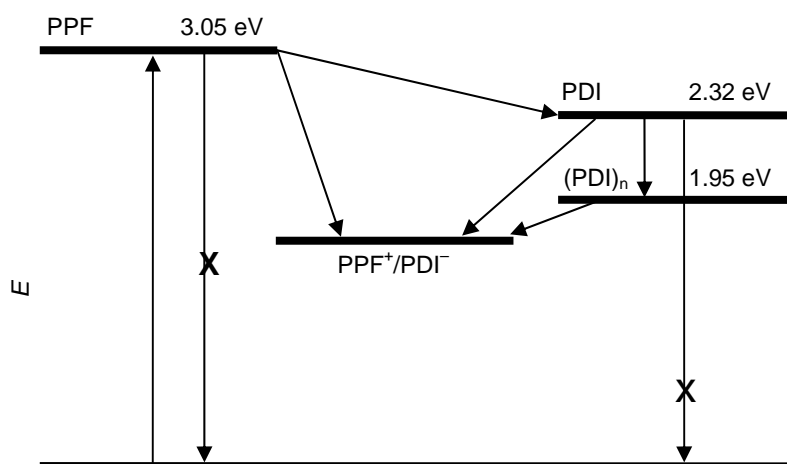


Figura 82. Diagrama de Jablonski con los niveles de energía de los estados excitados más bajos en energía de la cadena de PPF, de las unidades de PDI no agregadas, de los agregados de PDI y del estado con separación de cargas entre el PPF y el PDI. Las flechas sin las cruces muestran los principales procesos que suceden tras la fotoexcitación de la cadena polimérica de PPF.

2.3.3.7- Medidas en estado sólido.

Finalmente, los experimentos de espectroscopía de absorción fotoinducida (PIA) a 80 K realizados por el grupo del Profesor Janssen sobre nuestros compuestos proporcionan evidencias directas del proceso de transferencia electrónica en estado sólido.

En la Figura 83 se muestra el espectro PIA del polímero PPF-PDI registrado a 80 K. Aunque las posiciones de las bandas del catión radical de $PPF^{\cdot+}$ no quedaron claras, las absorciones características del anión radical $PTCDI^{\cdot-}$, con máximos en torno a 1.72, 1.54 y 1.28 eV, sí pudieron determinarse y mostraron los mismos valores que los encontrados en la literatura.²⁰⁰

200. (a) W. E. Ford, H. Hiratsuka, P. V. Kamat, *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6692; (b) J. Salbeck, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 340, 169; (c) F. Würthner, A. Sautter, *Chem. Commun.* **2000**, 445.

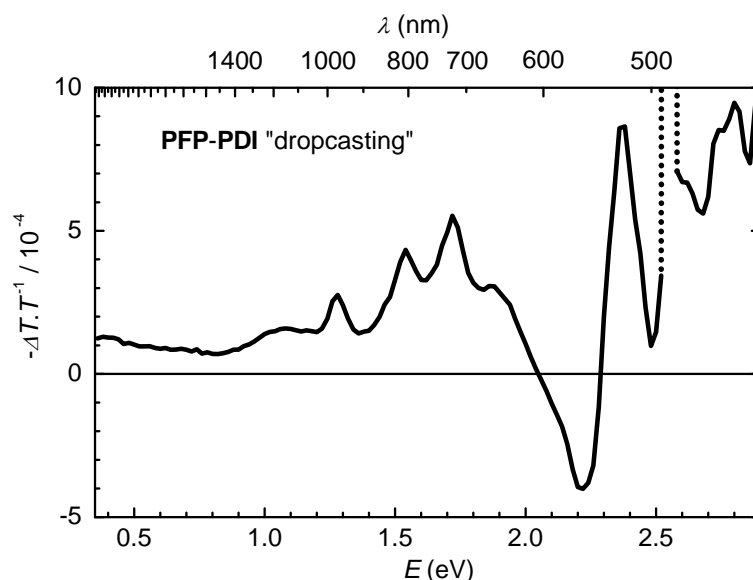


Figura 83. Espectros de absorción fotoinducida del polímero PPF-PDI. El pico punteado a 2.54 eV en el espectro del PPF-PDI es debido al láser.

En resumen, los resultados de la caracterización electroquímica del polímero PPF-PDI muestran el carácter ambipolar del material final, combinando la capacidad electroaceptora de las unidades de PDI con la capacidad electrodadora de la cadena conjugada de PPF. Por otro lado, los espectros de absorción UV-Vis, de emisión y de excitación sugieren la existencia de agregados de PDI en los distintos disolventes investigados, resultado que ha sido corroborado mediante las medidas realizadas a diferente concentración y temperatura. Estos experimentos evidencian la existencia de transferencia electrónica fotoinducida desde la cadena polimérica conjugada de PPF a las unidades electroceptoras de PDI, proceso favorecido energéticamente como ha sido comprobado mediante la ecuación de Weller. Finalmente, las medidas realizadas en estado sólido mediante espectroscopía de absorción fotoinducida indican que la transferencia electrónica también tiene lugar en estado sólido.

2.3.4- Dispositivos fotovoltaicos.

Como ya se ha mencionado en la Introducción, uno de los campos donde los polímeros electrodadores funcionalizados con unidades electroceptoras puede encontrar aplicación es el de las células solares orgánicas. Desde el punto de vista de su diseño este tipo de materiales presenta una importante ventaja respecto a las mezclas formadas entre un polímero semiconductor electrodador y moléculas electroceptoras, que hasta la fecha se han mostrado como la mejor alternativa de cara a la obtención de células solares relativamente eficaces. En efecto, la principal limitación de estas mezclas se debe al ya mencionado fenómeno de la segregación de fases, que hace que en un período de tiempo relativamente breve tenga lugar la formación de dominios de cada una de los constituyentes de dicha mezcla, lo que reduce la eficacia de los dispositivos.

A la vista de los fenómenos de transferencia electrónica que suceden cuando se someten a una fuente de luz los sistemas poliméricos dadores sustituidos con grupos electroceptores presentados en este Capítulo, propiedad imprescindible en un material de cara a su aplicación en dispositivos fotovoltaicos, se han utilizado nuestros polímeros para la fabricación preliminar de células solares en el grupo del Prof. René Janssen, en la Universidad Técnica de Eindhoven, similares al mostrado en la Figura 84 para el polímero PPF-PDI.

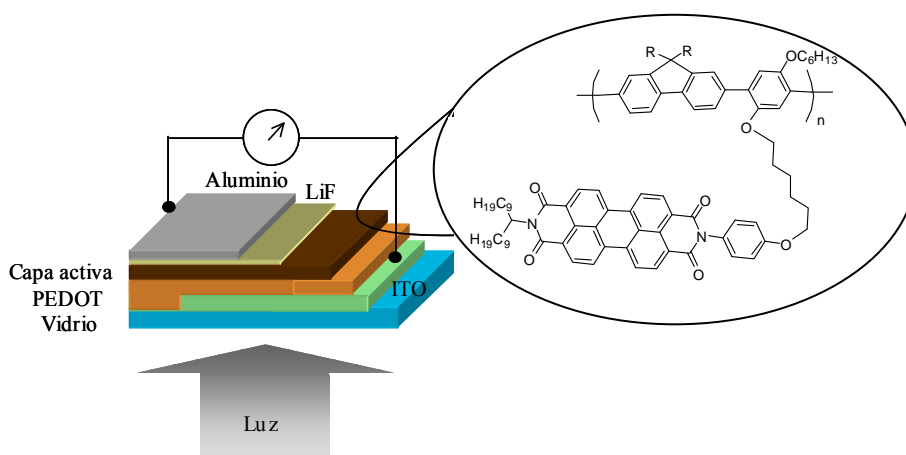


Figura 84. Dispositivo fotovoltaico de **PPF-PDI (207)**.

Así, una disolución del polímero PPF-PDI en tolueno se depositó mediante spin-coating sobre una lámina transparente de óxido de indio y estaño (ITO) recubierto con una capa de poli(etilendioxitiofeno-estirenosulfonato) (PEDOT:PSS). Como contraelectrodo se empleó una capa de LiF (1 nm) y Al (100 nm) depositados en vacío. Las curvas I-V de estos dispositivos fotovoltaicos, con la configuración mencionada ITO/PEDOT:PSS/polímero/LiF/Al, se midieron tanto en la oscuridad como bajo iluminación.

La curva corriente/voltaje del dispositivo se encuentra representada en la Figura 85. En la oscuridad, dicha curva es prácticamente simétrica entre -2V y $+2\text{V}$, observándose una pequeña desviación que se puede atribuir a la resistividad del diodo.

Desafortunadamente, bajo una irradiación de 100 mW/cm^2 se ha obtenido una pobre respuesta fotovoltaica. Así, se ha medido un voltaje a circuito abierto de $+0.13\text{ V}$, una corriente a circuito abierto de 0.04 mA/cm^2 y un factor de llenado ~ 0.25 , lo que resulta en un rendimiento global de transformación de luz blanca en torno al 0.001% .

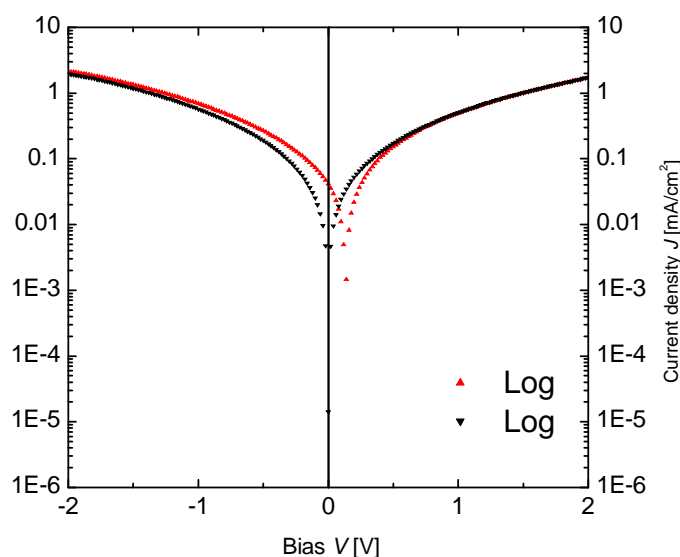


Figura 85. Curva I-V del dispositivo fotovoltaico preparado con **PPF-PDI** (207).

Valores similares de eficiencia han sido medidos para dispositivos análogos contruidos a partir de los polímeros funcionalizados con unidades de 9,10-antraquinona **204-206**. Estos últimos también fueron empleados como el componente electroceptor en mezclas con el polímero electrodador poli(3-hexiltiofeno), en dispositivos con configuración ITO/PEDOT:PSS/**204-206**:P3HT/LiF/Al sin que la eficiencia de los mismos mejorase respecto a dispositivos análogos contruidos a partir de 2,6-dihexil-9,10-antraquinona.

Uno de los responsables de la baja eficiencia de estos dispositivos, que por otra parte no han sido optimizados, se puede encontrar en la baja capacidad de absorción de luz de los polímeros con unidades de antraquinona y, en el caso del polímero PPF-PDI en la rápida recombinación de cargas que sufren los derivados de perilenodiimida una vez ha tenido lugar la generación de cargas separadas mediante transferencia electrónica fotoinducida. Una de las estrategias sintéticas que se continúan desarrollando en el grupo de investigación consiste en el diseño de polímeros funcionalizados con unidades de perilenodiimida en los cuales se incrementa la recolección de las cargas fotogeneradas, minimizando su recombinación y manteniendo, al mismo tiempo, los interesantes fenómenos de agregación entre las unidades electroceptoras laterales.

2.4- Parte Experimental

Caracterización: Los espectros de resonancia magnética nuclear fueron medidos en equipos Bruker AC-200, Avance 300, AMX 400 y AMX 500. Los desplazamientos químicos han sido referenciados con la señal a 0.0 ppm del tetrametilsilano (TMS) para ^1H -RMN y a 77.00 ppm del CDCl_3 para ^{13}C -RMN. Se han empleado las siguientes notaciones: s (singlete), d (doblete), t (triplete) y m (multiplete). Para la asignación en los espectros de ^1H -RMN se ha empleado: *Ant* (antraquinona), *Pery* (PDI) y *Ph* (fenilo). Los espectros de masas fueron registrados en un equipo Varian Saturn 2000 GC-MS, en un MALDI-TOF Bruker Reflex 2 y en un equipo de FAB/IE MAT95 XP Thermofisher. Los espectros de FTIR se registraron en pastillas de KBr en un equipo Shimadzu FTIR 8300. Los puntos de fusión se midieron en capilar en un aparato Gallenkamp y no fueron corregidos. Los análisis elementales se realizaron en un equipo Perkin-Elmer EA 2400. Los pesos moleculares de los polímeros fueron determinados mediante cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) utilizando poliestireno como patrón.

Electroquímica: Los experimentos se realizaron empleando un potenciostato Metrohm Autolab PGSTAT 10 o un PGSTAT 302 en una celda de medida con tres electrodos: un electrodo de trabajo y un contraelectrodo de platino y uno de referencia de Ag/AgCl. Como electrolito soporte se ha empleado hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAHPF).

Absorción y fluorescencia: Los espectros de absorción UV-Vis fueron registrados en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 900, mientras que los espectros de fluorescencia se registraron en un espectrofotómetro de doble monocromador FS920 de Edinburgh Instruments. La fotoluminiscencia resuelta en tiempo se registró en un espectrómetro LifeSpec-PS de Edinburgh Instruments, mediante fotoexcitación con láser a 400 nm.

Absorción fotoinducida: Los espectros de absorción fotoinducida fueron registrados entre 0.4 y 3.0 eV mediante excitación con un láser de argón (488 nm, 275 Hz) midiendo el cambio en la transmisión y empleando como detectores Si, y InSb.

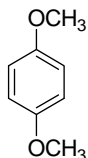
Materiales: Los reactivos iniciales se obtuvieron de distintas casas comerciales y los disolventes fueron purificados mediante procedimientos estándar. El

procedimiento experimental para la síntesis de los compuestos 2,6-dihexiloxi-9,10-antraquinona (**104**), N,N-di(10'-nonadecil)perilen-3,4,9,10-bis(dicarboximida) (**111**) y N-(4-hidroxifenil)-N'-(10'-nonadecil)perilen-3,4,9,10-bis(carboximida) (**114**) se detalla en la parte experimental del Capítulo 1.

2.4.1- Síntesis de comonómeros.

2.4.1.1- Síntesis de comonómeros conteniendo unidades electroaceptoras.

1,4-Dimetoxibenceno (**212**).¹⁸³



Bajo atmósfera de argón, se adicionó sodio (9.0 g, 392 mmol) en pequeñas porciones sobre 400 ml de etanol absoluto. Una vez que el sodio se disolvió completamente, se adicionaron hidroquinona (**211**) (10.78 g, 98 mmol) y yoduro de metilo (25 ml, 392 mmol) y la mezcla se calentó a reflujo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se dejó que el crudo alcanzara la temperatura ambiente y se eliminó el disolvente a presión reducida. A continuación, se adicionó agua sobre el residuo y se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/diclorometano, 1:4) para dar 11.0 g (82 %) de 1,4-dimetoxibenceno (**212**) como un sólido marrón claro.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz) δ = 6.85 (s, 4H, *Ph*), 3.77 (s, 6H, -OCH₃).

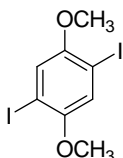
¹³C-RMN (CDCl₃, 50 MHz) δ = 153.8 (C_{Ar}-O), 114.0 (C_{Ar}), 55.7 (-OCH₃).

FTIR (KBr, cm⁻¹) ν = 2953, 2835, 1508, 1242, 827.

EM (IE) (*m/z*, %I): 138 (M⁺, 72), 123 (100).

P.f. (hexano/diclorometano): 55-56 °C. (lit: 54-56 °C).

1,4-Dimetoxi-2,5-diyodobenceno (213).¹⁸³



Sobre una disolución de 1,4-dimetoxibenceno (**212**) (6.0 g, 43.4 mmol) en 270 ml de ácido acético, se adicionó yodo (12.1g, 47.7 mmol), yodato potásico (3.7 g, 17.4 mmol), 27 ml de agua y 2.7 ml de ácido sulfúrico y se calentó la mezcla a reflujo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se dejó que el crudo alcanzase la temperatura ambiente y se adicionó bisulfito sódico para neutralizar el yodo sin reaccionar. A continuación, el sólido obtenido se filtró y se lavó con etanol. La purificación final del sólido se llevó a cabo mediante recrystalización de cloroformo/metanol para dar lugar a 12.1 g (71 %) de 1,4-dimetoxi-2,5-diyodobenceno (**213**) como un sólido blanco.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz) δ = 7.19 (s, 2H, *Ph*), 3.83 (s, 6H, -OCH₃).

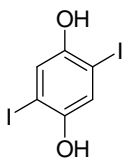
¹³C-RMN (CDCl₃, 50 MHz) δ = 153.3 (C_{Ar}-O), 121.6 (C_{Ar}), 85.4 (C_{Ar}-I), 57.1 (-OCH₃).

FTIR (KBr, cm⁻¹) ν = 2925, 2831, 1483, 1217, 839.

EM (IE) (*m/z*, %I): 390 (M⁺, 100).

P.f. (cloroformo/metanol): 172-173 °C. (lit: 171.6-172.3 °C).

2,5-Diyodo-1,4-dihidroxibenceno (214).¹⁸³



Sobre una disolución de 1,4-dimetoxi-2,5-diyodobenceno (11.0 g, 28.3 mmol) en 75 ml de diclorometano anhidro a -78 °C y bajo atmósfera de argón, se adicionó gota a gota una disolución de tribromuro de boro (30.0 g, 240 mmol) en 23 ml de diclorometano anhidro. A continuación la mezcla se agitó durante 24 horas dejando que alcanzase la temperatura ambiente. Transcurrido ese tiempo, se adicionó el crudo de reacción sobre una mezcla agua/hielo y el precipitado formado se recogió mediante filtración y se lavó con agua. Finalmente, el sólido obtenido se purificó mediante recrystalización de tetrahidrofurano/ciclohexano para dar 9.7 g (95 %) de 2,5-diyodo-1,4-dihidroxibenceno (**214**) como un sólido blanco.

^1H -RMN (DMSO, 200 MHz) δ = 9.80 (bs, 2H, -OH), 7.13 (s, 2H, *Ph*).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 50 MHz) δ = 150.1 ($\text{C}_{\text{Ar-OH}}$), 123.3 (C_{Ar}), 84.0 ($\text{C}_{\text{Ar-I}}$).

FTIR (KBr, cm^{-1}) ν = 3213, 1448, 1194, 806.

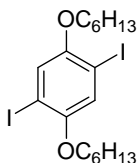
EM (IE) (m/z , %I): 362 (M^+ , 100).

P.f. (tetrahidrofurano/ciclohexano): 195-96 °C. (lit: 194.1-195.5 °C).

4-Hexiloxi-2,5-diyodofenol (**215**) y 1,4-dihexiloxi-2,5-diyodobenceno (**216**).¹⁸³

Bajo atmósfera de argón, se adicionó sodio (317 mg, 13.2 mmol) en pequeñas porciones sobre 50 ml de etanol absoluto. Una vez que se disolvió completamente el sodio, se adicionaron 2,5-diyodo-1,4-dihidroxibenceno (**214**) (2.5 g, 6.9 mmol) y bromuro de hexilo (1.16 ml, 8.3 mmol) y la mezcla se calentó a reflujo durante 24 horas. Transcurrido este tiempo, se dejó que el crudo alcanzara la temperatura ambiente y se eliminó el disolvente a presión reducida. A continuación, se adicionó agua sobre el residuo y se extrajo con diclorometano. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/diclorometano, 1:1) para obtener, por orden:

- 1.45 g (66 %) de 1,4-dihexiloxi-2,5-diyodobenceno (**216**) como un sólido blanco.



^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz) δ = 7.18 (s, 2H, *Ph*), 3.94 (t, J = 6.4 Hz, 4H), 1.80-1.77 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.35-1.31 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0.92 (t, 6H, $-\text{CH}_3$).

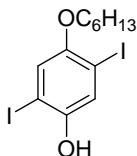
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 50 MHz) δ = 153.2 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$), 123.1 (C_{Ar}), 86.8 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{I}$), 70.7 ($-\text{OCH}_2-$), 31.9, 30.2, 26.2, 23.1, 14.6 ($-\text{CH}_3$).

FTIR (KBr, cm^{-1}) ν = 2918, 2856, 1485, 1213, 847.

EM (IE) (m/z , %I): 530 (M^+ , 33), 446 (14), 362 (100).

P.f. (hexano/diclorometano): 59-60 °C. (lit: 58-59 °C).

- 860 mg (28 %) de 4-hexiloxi-2,5-diyodofenol (**215**) como un sólido blanco.



^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz) δ = 7.41 (s, 1H, *Ph*), 7.02 (s, 1H, *Ph*), 4.93 (s, 1H, $-\text{OH}$), 3.93 (t, J = 6.3 Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 1.87-1.75 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.56-1.42 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.39-1.33 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 0.93 (t, J = 6.8 Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

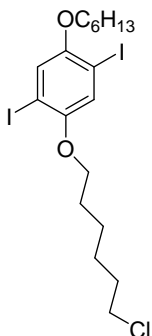
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 50 MHz) δ = 152.6, 149.8, 124.8, 120.9, 87.6, 84.4, 70.4, 31.4, 29.1, 25.7, 22.6, 14.0.

FTIR (KBr, cm^{-1}) ν = 3308, 2928, 2856, 1489, 1203, 854.

EM (IE) (m/z , %I): 446 (M^+ , 23), 362 (100).

P.f. (hexano/diclorometano): 56-57 °C. (lit: 58.3-59.4 °C).

1-(6'-Clorohexiloxi)-4-hexiloxi-2,5-diyodobenceno (218).



Bajo atmosfera de argón, una mezcla de 4-hexiloxi-2,5-diyodofenol (**215**) (900 mg, 2.0 mmol), carbonato potásico (552 mg, 4.0 mmol) y 1-bromo-6-clorohexano (798 mg, 4.0 mmol) en 60 ml de N,N-dimetilformamida anhidra se calentó a 100 °C durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, se dejó que el crudo alcanzara la temperatura ambiente y se vertió sobre una disolución acuosa de HCl 1N. La mezcla se extrajo con diclorometano, y los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato magnésico anhidro. Después de eliminar el disolvente a presión reducida, el residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/diclorometano, 1:1) para dar 812 mg (72 %) de 1-(6'-clorohexiloxi)-4-hexiloxi-2,5-diyodobenceno (**218**) como un sólido blanco.

^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz) δ = 7.17 (s, 2H, *Ph*), 3.94 (t, J = 6.2 Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 3.93 (t, J = 6.4 Hz, 2H, $-\text{OCH}_2-$), 3.56 (t, J = 6.6 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-Cl}$), 1.91-1.73 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.56-1.45 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.37-1.34 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 0.91 (t, J = 6.7 Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 50 MHz) δ = 152.90 ($\text{C}_{\text{Ar-O}}$), 152.73 ($\text{C}_{\text{Ar-O}}$), 122.80 (C_{Ar}), 122.78 (C_{Ar}), 86.30 ($\text{C}_{\text{Ar-I}}$), 86.28 ($\text{C}_{\text{Ar-I}}$), 70.36 ($-\text{OCH}_2$), 70.06 ($-\text{OCH}_2$), 44.98 ($\text{CH}_2\text{-Cl}$), 32.50, 31.45, 29.10, 28.98, 26.54, 25.70, 25.42, 22.57, 14.02 ($-\text{CH}_3$).

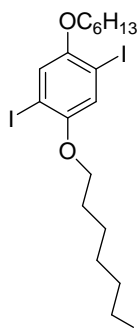
FTIR (KBr, cm^{-1}) ν = 2939, 2866, 1636, 1489, 1466, 1350, 1265, 1211, 1057, 1022, 798, 725.

EM (IE) (m/z , %I): 564 (M^+ , 41), 480 (14), 362 (100).

P.f. (hexano/diclorometano): 40-41 °C.

Anal. calcd. para $C_{18}H_{27}I_2O_2$: C, 38.29 %; H, 4.82 %. Encontrado C, 38.19 %; H, 4.79 %.

1-Hexiloxi-2,5-diyodo-4-(6'-yodohexiloxi)benceno (219).



Una disolución de 1-(6'-clorohexiloxi)-4-hexiloxi-2,5-diyodobenceno (**218**) (865 mg, 1.53 mmol) y yoduro sódico (459 mg, 3.06 mmol) en 50 ml de acetona anhidra se calentó a reflujo durante 48 horas. Transcurrido este tiempo, se dejó que el crudo alcanzara la temperatura ambiente y posteriormente se filtro para eliminar el cloruro sódico precipitado. El disolvente fue eliminado a presión reducida, y el residuo fue disuelto en diclorometano y lavado con agua. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro y el disolvente se evaporó a presión reducida para dar lugar a 923 mg (92 %) de 1-hexiloxi-2,5-diyodo-4-(6'-yodohexiloxi)benceno (**219**) que fue empleado sin posterior purificación.

^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz) δ = 7.17 (s, 2H, *Ph*), 3.94 (t, J = 6.2 Hz, 2H, $-\text{OCH}_2$), 3.93 (t, J = 6.4 Hz, 2H, $-\text{OCH}_2$), 3.22 (t, J = 7.0 Hz, 2H, $\text{CH}_2\text{-I}$), 1.94-1.73 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.57-1.49 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.37-1.34 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 0.91 (t, J = 6.7 Hz, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 50 MHz) δ = 152.90 ($\text{C}_{\text{Ar-O}}$), 152.73 ($\text{C}_{\text{Ar-O}}$), 122.80 (C_{Ar}), 122.78 (C_{Ar}), 86.30 ($\text{C}_{\text{Ar-I}}$), 86.28 ($\text{C}_{\text{Ar-I}}$), 70.37 ($-\text{OCH}_2$), 70.06 ($-\text{OCH}_2$), 33.38, 31.46, 30.12, 29.10, 28.93, 25.70, 25.06, 22.58, 14.03 ($-\text{CH}_3$), 6.96 ($\text{CH}_2\text{-I}$).

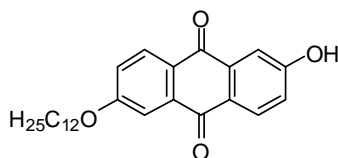
FTIR (KBr, cm^{-1}) ν = 2936, 2851, 1639, 1485, 1465, 1350, 1265, 1211, 1057, 1022, 798, 725.

EM (IE) (m/z , %I): 656 (M^+ , 25), 572 (4), 362 (100).

P.f. (diclorometano): 35-36 $^{\circ}\text{C}$.

Anal. calcd. para $\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{I}_3\text{O}_2$: C, 32.95 %; H, 4.15 %. Encontrado C, 33.06 %; H, 4.22 %.

2-(Dodeciloxi)-6-hidroxi-9,10-antraquinona (220).



Sobre una disolución de ácido antraflávido (**102**) (1.20 g, 5.00 mmol) en 75 ml de N,N-dimetilformamida anhidra, se añadieron bromuro de dodecilo (1.2 ml, 5.00 mmol), carbonato potásico (1.35 g, 10.0 mmol) y una cantidad catalítica de yoduro potásico bajo atmósfera de argón. La mezcla se calentó a reflujo durante 24 horas y posteriormente se dejó que alcanzase la temperatura ambiente. Se añadió sobre una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1 N y se extrajo con diclorometano. Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente en el rotavapor y el residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, diclorometano/metanol, 95:5) para dar 1.25 g (61 %) de **220** como un sólido amarillo.

^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz) δ = 8.17 (d, 2H, J = 8.5 Hz, *Ant*), 8.04 (s, 2H, *Ant*), 7.25-7.22 (m, 2H, *Ant*), 4.12 (t, 2H, J = 6.3 Hz, $-\text{CH}_2-\text{OC}_{\text{Ar}}$), 1.83-1.80 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1.40-1.25 (m, 18H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (t, 3H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 50 MHz) δ = 182.5 ($\text{C}=\text{O}$), 182.3 ($\text{C}=\text{O}$), 164.0 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OR}$), 162.8 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{OR}$), 162.7, 135.9, 130.1, 129.5, 126.9, 126.4, 121.0, 120.8, 113.1, 110.5, 68.8 ($-\text{CH}_2-\text{OC}_{\text{Ar}}$), 36.7, 31.9, 29.6, 29.5, 29.3, 29.0, 25.9, 22.7, 14.1.

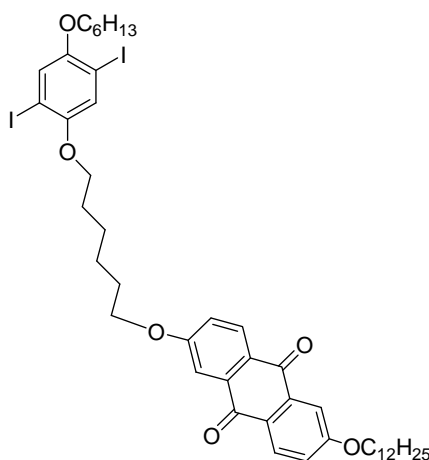
FTIR (KBr, cm^{-1}) ν = 3234, 2932, 2854, 1664, 1570, 1331, 1238, 1150, 1082, 746.

EM (IE) (m/z , %I): 408 (M^+ , 48), 240 ($M^+ - C_{12}H_{25}$, 100).

Anal. calcd. para $C_{26}H_{32}O_4$: C, 76.44 %; H, 7.90 %. Encontrado C, 76.14 %; H, 8.08 %.

P.f. (diclorometano/metanol): 127-129 °C.

Monómero 221.



Sobre una disolución de 2-(dodeciloxy)-6-hidroxi-9,10-antraquinona (**220**) (421 mg, 1.03 mmol) en 60 ml de N,N-dimetilformamida anhidra, se añadieron carbonato potásico (427 mg, 3.09 mmol) y 1-hexiloxy-2,5-diiodo-4-(6'-yodohexiloxy)benceno (**219**) (450 mg, 0.688 mmol) bajo atmosfera de argón. La mezcla se calentó a reflujo durante 48 horas y posteriormente se dejó que alcanzase la temperatura ambiente. Se añadió sobre una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1 N y se extrajo con diclorometano. Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente en el rotavapor y el residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/diclorometano, 1:1) para dar 586 mg (91 %) del monómero **221** como un sólido amarillo.

1H -RMN ($CDCl_3$, 300 MHz). δ = 8.22 (d, 2H, J = 8.5 Hz, *Ant*), 7.70 (d, 2H, J = 2.5 Hz, *Ant*), 7.21 (dd, 2H, J = 8.5, 2.5 Hz, *Ant*), 7.17 (s, 1H, *Ph*), 7.15 (s, 1H, *Ph*), 4.17

(t, 2H, $J = 6.5$ Hz, $-\text{OCH}_2-$), 4.14 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz, $-\text{OCH}_2-$), 3.96 (t, 2H, $J = 6.0$ Hz, $-\text{OCH}_2-$), 3.92 (t, 2H, $J = 6.4$ Hz, $-\text{OCH}_2-$), 1.87-1.82 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.61-1.58 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.51-1.45 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.36-1.26 (m, 22H, $-\text{CH}_2-$), 0.88 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz, $-\text{CH}_3$), 0.84 (t, 3H, $J = 6.6$ Hz, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz). $\delta = 182.2$ (C=O), 163.9 ($\text{C}_{\text{Ant}}\text{-O}$), 161.1 ($\text{C}_{\text{Ant}}\text{-O}$), 152.7 ($\text{C}_{\text{Ph}}\text{-O}$), 135.8, 129.6, 127.0, 122.8, 120.8, 110.5, 86.2 ($\text{C}_{\text{Ph}}\text{-I}$), 70.3 ($-\text{OCH}_2$), 70.0 ($-\text{OCH}_2-$), 68.8 ($-\text{OCH}_2-$), 63.8 ($-\text{OCH}_2-$), 31.9, 31.4, 29.6, 29.5, 29.3, 29.0, 28.4, 25.9, 25.7, 25.6, 22.7, 22.5, 14.0, 13.9.

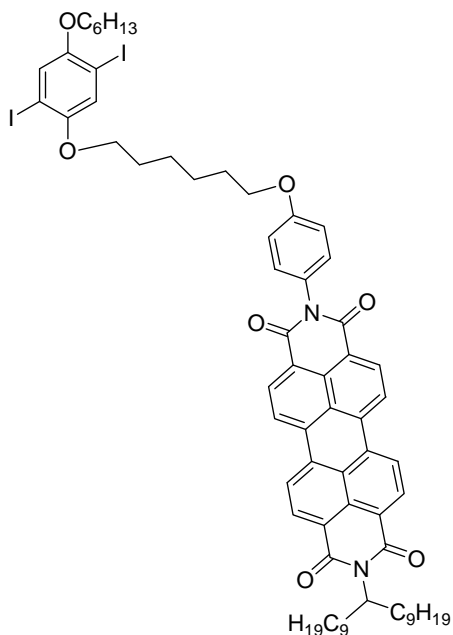
FTIR (KBr, cm^{-1}). $\nu = 2920, 2850, 1662, 1585, 1483, 1460, 1335, 1317, 1236, 1211, 843, 746$.

EM (ESI) (m/z): 959 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$).

Anal. calcd. para $\text{C}_{44}\text{H}_{58}\text{I}_2\text{O}_6$: C, 56.42%; H, 6.24%. Encontrado: C, 56.23%; H, 6.23%.

P.f. (hexano/diclorometano): 129-130 °C.

Monómero 222.



Sobre una disolución de N-(4-hidroxifenil)-N'-(10'-nonadecil)perilen-3,4,9,10-bis(carboximida) (**114**) (180 mg, 0.24 mmol) en 50 ml de N,N-dimetilformamida anhidra, se añadieron carbonato potásico (66 mg, 0.48 mmol) y 1-hexiloxi-2,5-diiodo-4-(6'-yodohexiloxi)benceno (**219**) (157 mg, 0.24 mmol) bajo atmosfera de argón. La mezcla se calentó a reflujo durante 48 horas y posteriormente se dejó que alcanzase la temperatura ambiente. Se añadió sobre una disolución acuosa de ácido clorhídrico 1 N y se extrajo con diclorometano. Los extractos orgánicos se secaron sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente en el rotavapor y el residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/diclorometano, 2:8) para dar 113 mg (37 %) del monómero **222** como un sólido rojo.

^1H -RMN (CDCl_3 , 200 MHz). δ = 8.75 (d, 2H, *Pery*), 8.69-8.64 (m, 6H, *Pery*), 7.26-7.18 (m, 4H, *Ph*), 7.08 (d, J = 8.8 Hz, 2H, *Ph*), 5.20 (bs, 1H, -N-CH), 4.06 (t, 2H,

$J = 6.3$ Hz, $-\text{OCH}_2-$), 4.00-3.90 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 1.95-1.77 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1.65-1.50 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$), 1.40-1.15 (m, 30H, $-\text{CH}_2-$), 0.95-0.77 (m, 9H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 50 MHz). $\delta = 163.78$, 159.26 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$), 152.93 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$), 135.00, 134.98, 134.32, 131.94, 131.82, 131.78, 129.77, 129.76, 129.53, 127.30, 126.39, 123.46, 123.43, 123.39, 123.28, 123.27, 123.24, 115.28, 86.33 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{I}$), 70.37 ($-\text{OCH}_2$), 70.19 ($-\text{OCH}_2$), 68.07 ($-\text{OCH}_2$), 54.83 ($-\text{N}-\text{CH}$), 32.37, 31.85, 31.47, 29.54, 29.27, 29.12, 26.98, 25.71, 22.64, 14.08.

EM (FAB) (m/z): 1278.8 (M^++1).

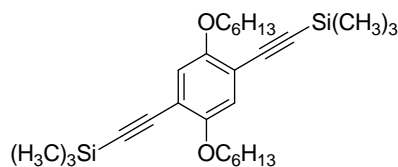
FTIR (KBr, cm^{-1}). $\nu = 2921$, 2852, 1695, 1651, 1593, 1577, 1509, 1485, 1463, 1465, 1343, 1249, 1208, 1174, 810, 746.

Anal. calcd. para $\text{C}_{67}\text{H}_{78}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_7$: C, 63.00%; H, 6.15%; N, 2.19%. Encontrado: C, 62.63, %; H, 6.00%; N, 2.06%.

P.f. (hexano/diclorometano): > 300 °C.

2.4.1.2- Síntesis de comonómeros.

1,4-Dihexiloxi-2,5-bis(trimetilsililetinil)benceno (**223**).¹⁸⁴



Sobre una disolución de 1,4-dihexiloxi-2,5-diiodobenceno (**216**) (1.00 g, 1.84 mmol) en 15 ml de tetrahidrofurano anhidro, se añadieron trimetilsililacetileno (1.54 ml, 11.02 mmol), diisopropilamina (216 mg, 0.184 mmol), tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0) (213 mg, 0.184 mmol) y yoduro de cobre (35 mg, 0.18 mmol) bajo atmosfera de argón. La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y posteriormente se adicionó diclorometano y se trató sucesivamente con disolución acuosa de cloruro amónico saturada, con agua y con disolución acuosa de cloruro sódico saturada. La fase orgánica se secó

sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/acetato de etilo, 99:1) para dar 831 mg (96 %) de 1,4-dihexiloxi-2,5-bis(trimetilsililetinil)benceno (**223**) como un sólido marrón claro.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz). δ = 6.89 (s, 2H, *Ph*), 3.94 (t, J = 6.7 Hz, 4H, $-\text{OCH}_2$), 1.80-1.75 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.52-1.47 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.35-1.30 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.90 (t, J = 6.7 Hz, 6H, $-\text{CH}_3$), 0.26 (s, 18H, $-\text{Si-CH}_3$).

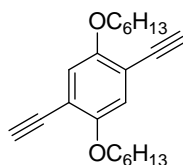
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz). δ = 154.07 ($\text{C}_{\text{Ar-O}}$), 117.23 (C_{Ar}), 113.98, 101.13, 100.15, 69.49, 31.69, 29.37, 25.77, 22.72, 14.17, 0.03.

FTIR (KBr, cm^{-1}). ν = 2960, 2939, 2158, 1498, 1224, 841.

EM (IE) (m/z , %I): 470 (M^+ , 100).

P.f. (hexano/acetato de etilo): 74-75 °C. (lit: 75-76 °C).

1,4-Dietinil-2,5-dihexiloxibenceno (**224**).¹⁸⁴



Sobre una disolución de 1,4-dihexiloxi-2,5-bis(trimetilsililetinil)benceno (**223**) (835 mg, 1.77 mmol) en 15 ml de metanol y 15 ml de tetrahidrofurano, se adicionó carbonato potásico (245 mg, 1.77 mmol). La mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas y después de eliminar el disolvente a presión reducida, se adicionó diclorometano y se lavó con agua. La fase orgánica se secó sobre sulfato magnésico anhidro, se eliminó el disolvente a presión reducida y el residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/acetato de etilo, 99:1) para dar 560 mg (97 %) de 1,4-Dietinil-2,5-dihexiloxibenceno (**224**) como un sólido marrón claro.

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz). δ = 6.95 (s, 2H, *Ph*), 3.96 (t, J = 6.7 Hz, 4H, $-\text{OCH}_2$), 3.33 (s, 2H, $-\text{CH}$), 1.83-1.75 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.48-1.43 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.35-1.30 (m, 8H, $-\text{CH}_2-$), 0.90 (t, J = 6.7 Hz, 6H, $-\text{CH}_3$).

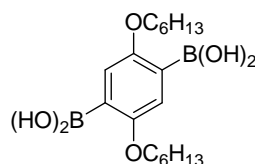
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 75 MHz). δ = 154.01 ($\text{C}_{\text{Ar}}-\text{O}$), 117.59 (C_{Ar}), 113.18, 82.41, 79.78, 69.71, 31.52, 29.11, 25.60, 22.58, 13.98.

FTIR (KBr, cm^{-1}) ν = 2926, 2854, 2150, 1499, 1221, 862.

EM (IE) (m/z , %I): 326 (M^+ , 100), 242 (16), 158 (100).

P.f. (hexano/acetato de etilo): 72-73 °C. (lit: 70-71 °C).

Ácido 2,5-dihexiloxi-1,4-bencenodiborónico (225).¹⁸⁵

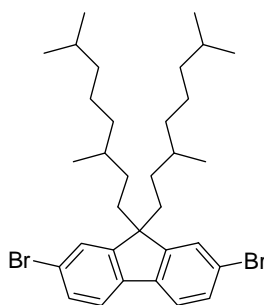


Bajo atmosfera de argón, se adicionó n-butillitio (2.5 M en hexano, 5 ml, 12.5 mmol) sobre una disolución de 1,4-dihexiloxi-2,5-diiodobenceno (**216**) (2.2 g, 5.0 mmol) en 50 ml de éter dietílico anhidro a -78 °C. Se dejó que la mezcla alcanzase la temperatura ambiente y se agitó durante 1 hora. Posteriormente, se adicionó trimetilborato (1.7 ml, 15 mmol) sobre la disolución a -78 °C y se dejó agitando durante 16 horas. Transcurrido ese tiempo, se adicionó una disolución acuosa de ácido clorhídrico 2N y se agitó la mezcla durante 1 hora. A continuación, se extrajo con éter dietílico, los extractos orgánicos combinados se secaron sobre sulfato magnésico anhidro y se eliminó la mitad del disolvente a presión reducida. A continuación se adicionó acetato de etilo y el precipitado formado se filtró y se lavó abundantemente con acetato de etilo para dar 1.34 g (75 %) de ácido 2,5-dihexiloxi-1,4-bencenodiborónico (**225**) como un sólido blanco.

^1H -RMN ($\text{DMSO}-d_6$, 300 MHz). δ = 7.83 (s, 2H, *Ph*), 4.04 (t, J = 6.5 Hz, 4H, $-\text{OCH}_2$), 3.36 (s, 4H, $-\text{OH}$), 1.76-1.80 (m, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.49-1.33 (m, 12H, $-\text{CH}_2-$), 0.94 (t, 6H, $-\text{CH}_3$).

P.f. (acetato de etilo): 194-195 °C. (lit: 194-195 °C).

2,7-dibromo-9,9-bis(3,7-dimetiloctil)fluoreno (227**).**¹⁸⁶

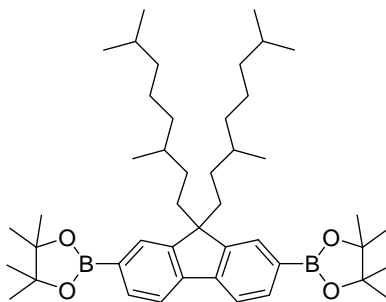


Sobre una mezcla de 2,7-dibromofluoreno (**226**) (29.16 g, 0.09 mol), yoduro potásico (1.5 g, 9.0 mmol), hidróxido potásico (25.2 g, 0.45 mol) y 75 ml de DMSO a 0 °C se adicionó bromuro de 3,7-dimetiloctilo (43.4 g, 196 mol). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 18 horas. Posteriormente se adicionó sobre agua y se extrajo con una mezcla tolueno:hexano (1:1). Los extractos orgánicos se lavaron con agua, se secaron sobre sulfato magnésico anhidro y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía flash (alúmina, hexano), para dar 49.0 g (90 %) de 2,7-dibromo-9,9-bis(3,7-dimetiloctil)fluoreno (**227**) como un aceite incoloro.

¹H-RMN (CDCl₃, 300 MHz). δ = 7.51-7.40 (m, 6H, Ar), 2.13-1.72 (m, 4H, -CH-), 1.66-1.27 (m, 2H, -CH₂-), 1.11-0.82 (m, 18 H, -CH₂-), 0.84-0.79 (m, 12H, -CH₃), 0.70-0.67 (m, 6H, -CH₃).

¹³C-RMN (CDCl₃, 75 MHz). δ = 152.46, 139.09, 130.18, 126.04, 121.47, 121.03, 55.48, 39.11, 37.38, 36.46, 32.74, 30.28, 27.91, 24.55, 22.71, 19.48.

2,7-Bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3,7-dimetiloctil)fluoreno (228).¹⁸⁷



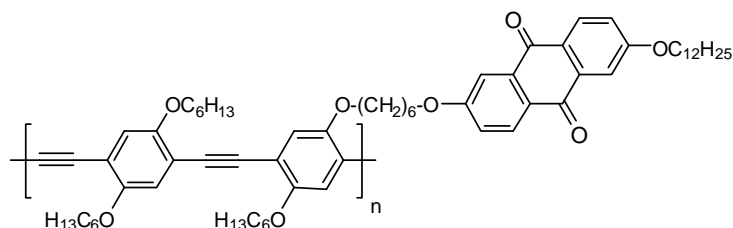
Bajo atmósfera de argón, se adicionó n-butilitio (2.5 M en hexano, 5 ml, 12.5 mmol) sobre una disolución de 2,7-dibromo-9,9-bis(3,7-dimetiloctil)fluoreno (**227**) (3.6 g, 6.0 mmol) en 65 ml de tetrahidrofurano anhidro a -78 °C. Se agitó durante 15 minutos y posteriormente, se adicionó 2-isopropoxi 2-isopropoxi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxoborano (2.57 g, 13.8 mmol) a -78 °C y se mantuvo con agitación durante 24 horas. Transcurrido ese tiempo, el crudo de reacción se vertió sobre agua y se extrajo con éter dietílico. Los extractos orgánicos se lavaron con agua, se secaron sobre sulfato magnésico anhidro y se eliminó el disolvente a presión reducida. El residuo se purificó mediante cromatografía flash (gel de sílice, hexano/diclorometano 1:1) para dar 3.35 g (80 %) de 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-bis(3,7-dimetiloctil)fluoreno (**228**) como un sólido blanco.

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz). δ= 7.90-7.65 (m, 6H, Ar), 2.15-1.71 (m, 4H), 1.66-1.47 (m, 2H, -CH-), 1.28-1.05 (m, 24H, -CH₃), 1.11-0.82 (m, 18H, -CH₂-), 0.84-0.79 (m, 12H, -CH₃), 0.70-0.67 (m, 6H, -CH₃).

2.4.2- Síntesis de polímeros dador-aceptor.

2.4.2.1- Síntesis de polímeros dador-aceptor funcionalizados con unidades de 9,10-antraquinona.

a) PPE-ANT 204.



Bajo atmósfera de argón, una mezcla del monómero **221** (130 mg, 0.14 mmol), 1,4-dietinil-2,5-dihexiloxibenceno (**224**) (46 mg, 0.14 mmol), dicloruro de bis(trifenilfosfina) paladio (II) (7 mg, 8.5×10^{-3} mmol), yoduro de cobre (6 mg, 0.03 mmol), trifenilfosfina (30 mg, 0.11 mmol) y trietilamina (0.6 ml) en 20 ml de tolueno anhidro fue desoxigenada y posteriormente calentada a reflujo durante 48 horas. Transcurrido ese tiempo, se dejó que el crudo alcanzase la temperatura ambiente y a continuación se vertió sobre metanol para dar lugar a un precipitado naranja que fue aislado por centrifugación y lavado abundantemente con metanol. El sólido obtenido se disolvió en cloroformo, se filtró a través de un microfiltro de teflón, y se volvió a precipitar con metanol. A continuación se recogió el precipitado por filtración y se lavó abundantemente con metanol para dar lugar al polímero **PPE-ANT 204** como un sólido naranja (93 %).

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz). δ = 7.73-7.67 (m, 2H), 7.57-7.34 (m, 2H), 7.25-7.18 (m, 4H), 7.03-6.93 (m, 2H), 4.16 (bs, 6H, $-\text{OCH}_2-$), 3.96 (bs, 6H, $-\text{OCH}_2-$), 1.86 (bs, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1.64 (bs, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.51 (bs, 10H, $-\text{CH}_2-$), 1.35-1.29 (m, 24H, $-\text{CH}_2-$), 0.90 (bs, 12H, $-\text{CH}_3$).

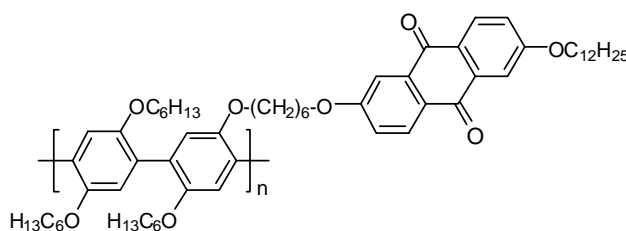
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz). δ = 181.96 (C=O), 181.87 (C=O), 163.72 ($\text{C}_{\text{Ant-O}}$), 163.57 ($\text{C}_{\text{Ant-O}}$), 153.41 ($\text{C}_{\text{Ph-O}}$), 153.27 ($\text{C}_{\text{Ph-O}}$), 135.52, 134.58, 133.95, 133.79, 131.84, 131.72, 131.62, 129.33, 128.26, 128.09, 127.27, 126.65, 120.58, 120.49, 116.92, 110.23, 69.37 ($-\text{OCH}_2-$), 68.50 ($-\text{OCH}_2-$), 68.24 ($-\text{OCH}_2-$), 31.59, 31.31, 29.33, 29.26, 29.02, 28.73, 25.62, 25.38, 22.36, 22.32, 13.78, 13.72.

FTIR (KBr, cm^{-1}). ν = 2926, 2850, 1676, 1592, 1462, 1346, 1324, 1298, 1205, 1081, 1022, 746.

Anal. calc. para: $[\text{C}_{64}\text{H}_{86}\text{O}_8]_n$: C, 78.17%; H, 8.81%. Encontrado: C, 77.97, %; H, 8.76%.

SEC (cloroformo, vs. PS): M_n : 85300 g/mol; M_w : 103000 g/mol; pd: 1.2.

b) PPP-ANT 205.



Bajo atmósfera de argón, una mezcla del monómero **221** (105 mg, 0.11 mmol), ácido 2,5-dihexiloxi-1,4-benzenodiborónico (**225**) (40 mg, 0.11 mmol), tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (2 mg, 2×10^{-3} mmol) en 14 ml de tetrahidrofurano anhidro y 12 ml de disolución acuosa de carbonato potásico 2M fue desoxigenada y posteriormente calentada a reflujo durante 48 horas. Transcurrido ese tiempo, se dejó que el crudo alcanzase la temperatura ambiente y a continuación se vertió sobre metanol para dar lugar a un precipitado que fue aislado por centrifugación y lavado abundantemente con metanol. El sólido obtenido se disolvió en cloroformo, se filtró a través de un microfiltro de teflón, y se volvió a precipitar con metanol. A continuación se recogió el precipitado por filtración y se lavó abundantemente con metanol y éter dietílico para dar lugar al polímero **PPP-ANT 205** como un sólido amarillo (87 %).

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz). δ = 8.23-8.14 (m, 2H), 7.67-7.63 (m, 2H), 7.12-7.04 (m, 6H), 4.11 (bs, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 3.95 (bs, 8H, $-\text{OCH}_2-$), 1.84 (bs, 4H, $-\text{CH}_2-$), 1.69 (bs, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.48 (bs, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.36 (bs, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.28 (bs, 30H, $-\text{CH}_2-$), 0.89 (bs, 12H, $-\text{CH}_3$).

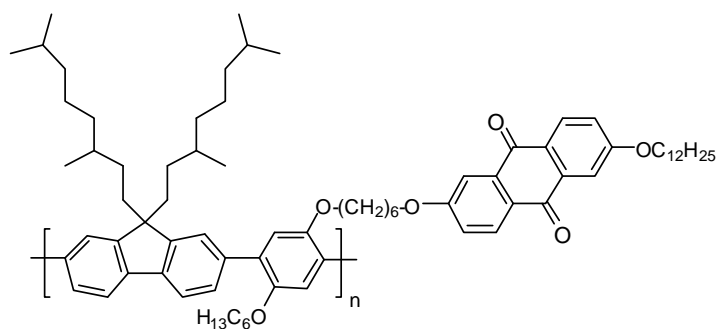
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz). δ = 181.75 ($\text{C}=\text{O}$), 163.62 ($\text{C}_{\text{Ant}}-\text{O}$), 149.80, 135.42, 129.26, 127.22, 126.59, 120.47, 116.93, 110.16, 69.22 ($-\text{OCH}_2-$), 68.46 ($-\text{OCH}_2-$), 68.33 ($-\text{OCH}_2-$), 31.59, 31.32, 29.33, 29.31, 29.27, 29.23, 29.03, 28.72, 25.63, 25.47, 22.37, 22.31, 13.79, 13.75.

FTIR (KBr, cm^{-1}). ν = 2924, 2855, 1670, 1590, 1466, 1346, 1324, 1302, 1205, 1081, 1022, 747.

Anal. calc. para: $[\text{C}_{62}\text{H}_{86}\text{O}_8]_n$: C, 77.62%; H, 9.03%. Encontrado: C, 77.67, %; H, 9.16%.

SEC (cloroformo, vs. PS): M_n : 49500 g/mol; M_w : 85000 g/mol; pd: 1.7.

c) PPF-ANT 206.



Bajo atmósfera de argón, una mezcla del monómero **221** (100 mg, 0.107 mmol), 7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxoborolan-2-il)-9,9-bis(3,7-dimetiloctil)fluoreno (**228**) (75 mg, 0.107 mmol) y tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (2 mg, 2×10^{-3} mmol) en 14 ml de tetrahidrofurano anhidro y 12 ml de disolución acuosa de carbonato potásico 2M fue desoxigenada y posteriormente calentada a reflujo durante 48 horas. Transcurrido ese tiempo, se dejó que el crudo alcanzase la temperatura ambiente y a continuación se vertió sobre metanol para dar lugar a un

precipitado que fue aislado por centrifugación y lavado abundantemente con metanol. El sólido obtenido se disolvió en cloroformo, se filtró a través de un microfiltro de teflón, y se volvió a precipitar con metanol. A continuación se recogió el precipitado por filtración y se lavó abundantemente con metanol y éter dietílico para dar lugar al polímero **PPF-ANT 206** como un sólido amarillo (83 %).

^1H -RMN (CDCl_3 , 300 MHz). δ = 8.19-8.16 (m, 2H), 7.78-7.60 (m, 8H), 7.17-7.09 (m, 4H), 4.10-4.08 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 3.99-3.97 (m, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 1.80 (bs, 10H, $-\text{CH}_2-$), 1.49 (bs, 12H, $-\text{CH}_2-$), 1.30 (bs, 30H, $-\text{CH}_2-$), 1.01 (bs, 14H, $-\text{CH}_2-$), 0.86 (bs, 6H, $-\text{CH}_3$) 0.77 (bs, 12H, $-\text{CH}_3$).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz). δ = 181.91 ($\text{C}=\text{O}$), 163.69 ($\text{C}_{\text{Ant}}-\text{O}$), 163.63 ($\text{C}_{\text{Ant}}-\text{O}$), 150.27 ($\text{C}_{\text{Ph}}-\text{O}$), 139.62, 136.85, 135.50, 131.08, 129.31, 127.88, 126.65, 123.96, 120.54, 118.83, 116.79, 113.85, 110.19, 69.57 ($-\text{OCH}_2-$), 68.48 ($-\text{OCH}_2-$), 54.59 (C_{puente}), 38.92, 37.68, 36.63, 32.91, 31.60, 31.21, 30.76, 29.32, 29.27, 29.04, 28.80, 28.72, 27.59, 25.63, 25.49, 25.40, 24.51, 22.37, 22.23, 19.24, 13.81, 13.72.

FTIR (KBr, cm^{-1}). ν = 2923, 2854, 1670, 1590, 1462, 1324, 1302, 1229, 1205, 1081, 881, 822, 746.

Anal. calc. para: $[\text{C}_{77}\text{H}_{106}\text{O}_6]_n$: C, 82.01%; H, 9.47%. Encontrado: C, 82.06, %; H, 9.36%.

SEC (cloroformo, vs. PS): M_n : 69100 g/mol; M_w : 244400 g/mol; pd: 3.5.

2.27 (bs, 4H, -CH₂-), 1.80 (bs, 4H, -CH₂-), 1.56 (bs, 12H, -CH₂-), 1.21 (bs, 24H, -CH₂-) 1.04 (bs, 8H, -CH₂-), 0.79 (bs, 27H, -CH₃).

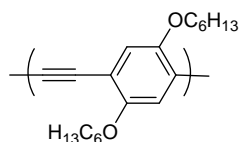
FTIR (KBr, cm⁻¹). ν = 2923, 2854, 1699, 1653, 1594, 1578, 1509, 1462, 1342, 1251, 1208, 810, 746.

Anal. calc. para: [C₉₈H₁₂₆N₂O₇]_n: C, 81.81%; H, 8.79%; N, 1.94%. Encontrado: C, 81.57, %; H, 8.44%; N, 1.83%.

SEC (cloroformo vs. PS): M_n : 16400 g/mol; M_w : 101000 g/mol; pd: 6.2.

2.5.2.3- Síntesis de polímeros de referencia.

Poli(2,5-dihexiloxi-*p*-feniletinileno) PPE 208.



Bajo atmósfera de argón, una mezcla de 1,4-dihexiloxi-2,5-diiodobenceno (**216**) (74 mg, 0.14 mmol), 1,4-dietinil-2,5-dihexiloxibenceno (**224**) (46 mg, 0.14 mmol), dicloruro de bis(trifenilfosfina) paladio (II) (7 mg, 8.5 x 10⁻³ mmol), yoduro de cobre (6mg, 0.03 mmol), trifenilfosfina (30 mg, 0.11 mmol) y trietilamina (0.6 ml) en 20 ml de tolueno anhidro fue desoxigenada y posteriormente calentada a reflujo durante 48 horas. Transcurrido ese tiempo, se dejó que el crudo alcanzase la temperatura ambiente y a continuación se vertió sobre metanol para dar lugar a un precipitado naranja que fue aislado por centrifugación y lavado abundantemente con metanol. El sólido obtenido se disolvió en cloroformo, se filtró a través de un microfiltro de teflón, y se volvió a precipitar de metanol. A continuación se recogió el precipitado por filtración y se lavó abundantemente con metanol para dar lugar al polímero **PPE 208** como un sólido naranja (95 %).

¹H-RMN (CDCl₃, 200 MHz). δ = 6.95 (s, 2H), 4.04 (t, 4H), 1.89-1.86 (m, 4H), 1.53-1.36 (m, 12H), 0.89 (t, 6H).

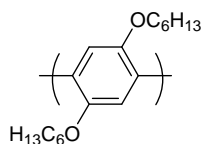
^{13}C -RMN (CDCl_3 , 50 MHz). δ = 153.71, 117.61, 114.50, 69.92, 31.82, 29.48, 25.78, 22.81, 14.18.

FTIR (KBr, cm^{-1}). ν = 2930, 2858, 2150, 1512, 1211, 860.

Anal. calc. para: $[\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_2]_n$: C, 79.96%; H, 9.39%. Encontrado: C, 79.00, %; H, 9.86%.

SEC (cloroformo vs. PS): M_n : 47300 g/mol; M_w : 144800 g/mol; pd: 3.1.

Poli(2,5-dihexiloxi-*p*-fenileno) PPP 209.



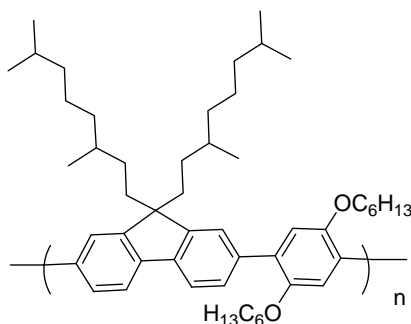
Bajo atmósfera de argón, una mezcla de 1,4-dihexiloxi-2,5-diiodobenceno (**216**) (74 mg, 0.14 mmol), ácido 2,5-dihexiloxi-1,4-benzenodiborónico (**225**) (51 mg, 0.14 mmol), y tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) (2 mg, 2×10^{-3} mmol), en 14 ml de tetrahidrofurano anhidro y 12 ml de disolución acuosa de carbonato potásico 2M fue desoxigenada y posteriormente calentada a reflujo durante 48 horas. Transcurrido ese tiempo, se dejó que el crudo alcanzase la temperatura ambiente y a continuación se vertió sobre metanol para dar lugar a un precipitado que fue aislado por centrifugación y lavado abundantemente con metanol. El sólido obtenido se disolvió en cloroformo, se filtró a través de un microfiltro de teflón, y se volvió a precipitar con metanol. A continuación se recogió el precipitado por filtración y se lavó abundantemente con metanol y éter dietílico para dar lugar al polímero **PPP 209** como un sólido blanco (90 %).

^1H -NMR (CDCl_3 , 200 MHz). δ = 7.10 (s, 2H, *Ph*), 3.92 (t, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 1.76-1.56 (m, 6H, $-\text{CH}_2-$), 1.37-1.27 (m, 10H, $-\text{CH}_2-$), 0.87 (t, 6H, $-\text{CH}_3$).

Anal. calc. para: $[\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{O}_2]_n$: C, 78.21%; H, 10.21%. Encontrado: C, 78.00, %; H, 10.32%.

SEC (cloroformo vs. PS): M_n : 66800 g/mol; M_w : 173700 g/mol; pd: 2.6.

PPF 210.



Bajo atmósfera de argón, una mezcla de 1,4-dihexiloxi-2,5-diyodobenceno (**216**) (64 mg, 0.12 mmol), 7-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxoborolan-2-il)-9,9-bis(3,7-dimetiloctil)fluoreno (**228**) (86 mg, 0.12 mmol), y tetrakis(trifenilfosfina) paladio (0) (2 mg, 2×10^{-3} mmol) en 16 ml de tetrahidrofurano anhidro y 14 ml de disolución acuosa de carbonato potásico 2M fue desoxigenada y posteriormente calentada a reflujo durante 48 horas. Transcurrido ese tiempo, se dejó que el crudo alcanzase la temperatura ambiente y a continuación se vertió sobre metanol para dar lugar a un precipitado que fue aislado por centrifugación y lavado abundantemente con metanol. El sólido obtenido se disolvió en cloroformo, se filtró a través de un microfiltro de teflón, y se volvió a precipitar de metanol. A continuación se recogió el precipitado por filtración y se lavó abundantemente con metanol y éter dietílico para dar lugar al polímero **PPF 210** como un sólido blanco (92 %).

^1H -RMN (CDCl_3 , 400 MHz). δ = 7.79-7.59 (m, 6H), 7.26-7.13 (m, 2H), 3.97 (bs, 4H, $-\text{OCH}_2-$), 2.05 (bs, 4H), 1.73 (bs, 8H, $-\text{CH}_2-$), 1.53-1.09 (m, 30H), 0.87-0.78 (m, 24H).

^{13}C -RMN (CDCl_3 , 100 MHz). δ = 150.48 ($\text{C}_{\text{Ar-O}}$), 139.85, 137.04, 135.00, 131.29, 127.95, 127.52, 124.43, 119.22, 116.80, 69.91 ($-\text{OCH}_2-$), 55.06 (C_{puente}), 40.61 ($\text{C}_{\text{puente-CH}_2}$), 31.51, 29.99, 29.46, 25.78, 24.32, 22.66, 14.01.

FTIR (KBr, cm^{-1}). ν = 2953, 2927, 2856, 1509, 1461, 1435, 1377, 1203, 821.

Anal. calc. para: $[\text{C}_{50}\text{H}_{74}\text{O}_2]_n$: C, 84.93%; H, 10.55%. Encontrado: C, 84.67, %; H, 10.05%.

SEC (cloroformo vs. PS): M_n : 55500 g/mol; M_w : 128500 g/mol; pd: 2.3.

Conclusiones



1.- En la presente Memoria, se ha llevado a cabo la síntesis de un nuevo derivado de EDOT, el clorometil-EDOT **87**, que puede ser empleado como versátil sintón para la obtención de nuevos derivados de EDOT sustituidos con distintas unidades electroactivas. Así, a partir del clorometil-EDOT **87** se ha preparado una serie de monómeros de EDOT funcionalizados con unidades aceptoras de electrones de 9,10-antraquinona (ANT) (**88**), 11,11,12,12-tetraciano-9,10-antraquinodimetano (TCAQ) (**89**) y perilenodiimida (PDI) (**90**). La polimerización electroquímica de estos monómeros **88-90** permite obtener los correspondientes polímeros dador-aceptor derivados de PEDOT, cuya caracterización muestra tanto las ondas de oxidación de la cadena polimérica de PEDOT como las ondas de reducción de las unidades aceptoras. Por su parte, los espectros de absorción de los polímeros registrados a diferentes estados de oxidación revelan una superposición de las características espectrales de cada unidad constitutiva. Además, su elevada absorción de luz en la región UV-Vis, convierte a este material en un potencial candidato para su uso en sistemas de conversión de energía.

2.- Se ha llevado a cabo la síntesis de dos nuevos derivados de EDTT, el hidroximetil-EDTT **91** y el bromometil-EDTT **92**, que pueden ser utilizados como sintones para la obtención de derivados funcionalizados de EDTT y de PEDTT. Así, a partir del bromometil-EDTT **92**, se ha sintetizado un derivado de EDTT funcionalizado con unidades de ANT, el EDTT-ANT **93**, cuya polimerización electroquímica conduce al correspondiente polímero dador-aceptor PEDTT-ANT **P93**. Se ha comprobado que las unidades de ANT mantienen su electroactividad en el polímero, al igual que en el caso del PEDOT-ANT **P88**. De la comparación entre el derivado de EDTT-ANT **93** y su análogo de EDOT-ANT **88** se demuestra la marcada influencia que ejercen los sustituyentes en posiciones 3 y 4 del anillo de tiofeno sobre el comportamiento del polímero.

3.- A partir del clorometil-EDOT **87**, se ha sintetizado un nuevo derivado de EDOT funcionalizado con una base nucleica de uracilo que puede ser electropolimerizado para dar lugar a electrodos modificados con el correspondiente derivado de PEDOT. Se ha observado una interacción específica entre estos materiales y la base nucleica complementaria de adenina no sólo en medio orgánico, sino también en medio acuoso. Por tanto, en comparación con derivados

análogos de politiofeno, por lo general inactivos en agua, se han conseguido mejores resultados en términos de compatibilidad en electrolito acuoso. Estos resultados abren las puertas a la incorporación de oligonucleótidos en el polímero para la construcción de sensores amperométricos de oligonucleótidos y ADN que puedan actuar en medios fisiológicos.

4.- A diferencia de los materiales presentados anteriormente, en los cuales las unidades aceptoras no presentan conjugación directa con los anillos de tiofeno, se han sintetizado dos nuevos monómeros derivados de tertiofeno directamente conjugados con unidades electroceptoras de naftaleno y perileno. La oxidación electroquímica de estos monómeros permite obtener polímeros con bajo gap y unas propiedades mejoradas en términos de estabilidad y electroactividad, en comparación con los derivados de PEDOT anteriormente preparados. Además, la elevada capacidad de absorción de luz solar presentada por estos polímeros, los convierte en materiales de interés para su aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

5.- Se ha preparado una serie de monómeros adecuadamente funcionalizados que permitan la obtención de diferentes polímeros dador-aceptor. Así, mediante reacciones de copolimerización entre estos comonómeros se han sintetizado distintos materiales en los que se ha variado tanto la naturaleza de la cadena polimérica principal como la de las unidades electroceptoras laterales.

6.- Mediante esta estrategia, se han preparado tres nuevos polímeros dador-aceptor derivados de PPE, PPP y PPF funcionalizados con unidades electroceptoras de 9,10-antraquinona. De este modo, se han modulado los niveles HOMO-LUMO de los polímeros y el grado de transferencia electrónica desde la cadena polimérica electrodadora hasta las unidades de ANT electroceptoras. En el polímero PPF-ANT (**206**), a diferencia de los dos restantes, la transferencia electrónica fotoinducida tiene lugar en la región óptima de Marcus.

7.- Por su parte, la variación en la naturaleza de las unidades electroceptoras también permite la obtención de polímeros con distintas propiedades. Así, el polímero de PPF-PDI **207** presenta una mayor absorción de luz en el visible que su análogo de ANT **206**. Además, se ha demostrado que las unidades de PDI en el polímero PPF-PDI se disponen formando agregados dentro de la misma cadena

polimérica. Estudios de transferencia electrónica fotoinducida ponen de manifiesto procesos de transferencia electrónica tanto en disolución como en estado sólido. Por ello, se ha llevado a cabo la preparación de dispositivos fotovoltaicos a partir de estos materiales, en los que se ha observado la existencia de efectos fotovoltaicos.

Diseño, Síntesis y Estudio de Polímeros Conjugados Funcionalizados.

En esta Tesis, se presentan nuevos ejemplos de polímeros conjugados funcionalizados con distintas unidades de interés, así como el estudio de sus diferentes propiedades.

En el Capítulo 1 se presenta una serie de derivados de politiofeno funcionalizados con unidadesceptoras de electrones. Los polímeros han sido obtenidos mediante polimerización electroquímica y se han estudiado sus propiedades ópticas y electroquímicas. También en este Capítulo, se presenta un derivado de politiofeno que incorpora bases nucleicas de uracilo como sustituyentes laterales y responde selectivamente a su base nucleica complementaria de adenina tanto en medio orgánico como acuoso, presentando con ello un comportamiento de sensor químico.

El Capítulo 2 está dedicado al diseño y síntesis química de polímeros conjugados electroconductores funcionalizados con unidadesceptoras de electrones. Los polímeros obtenidos mediante acoplamiento organometálico han dado lugar a materiales solubles y procesables cuyas propiedades fotofísicas han sido estudiadas, de cara a sus posibles aplicaciones.

